Informe Técnico CIEMAT

Febrero 2013

PROYECTO PmaCO2:

Porosidad y mecanismos de atrapamiento de CO2.

La Formación Utrillas en el sondeo SD-1 (Tejada – Burgos): porosidad y modelización del sistema poroso.

R. Campos Egea I. Barrios Virtus A.M. González Luján

Laboratorio de Petrofísica Unidad de Geología Ambiental Aplicada Departamento de Medio Ambiente CIEMAT

Laboratorio de Petrofísica CIEMAT Av. Complutense 40 – Ed.20A–P0 28040 Madrid rocio.campos@ciemat.es

AGRADECIMIENTOS:

Este estudio se está realizando dentro del proyecto CGL2011-24768: El sistema poroso de las facies Utrillas: Caracterización de sus propiedades y su influencia en los mecanismos de atrapamiento de CO2 en AGPs, financiado por la Secretaria de Estado e Investigación, del MINECO.

Agradecemos a I.Suárez y R. Martínez del IGME el haber puesto a nuestra disposición los datos geológicos y geofísicos así como las muestras del sondeo SD1. Así mismo agradecemos su disponibilidad al personal encargado de la litoteca del IGME.

Agradecemos al Dr. Aracil de AGS, la supervisión de las diagrafías del sondeo SD1.

Agradecemos al Dr. Rodríguez-López del Grupo de Análisis de Cuencas Sedimentarias del Departamento de Estratigrafía-Instituto de Geología Económica UCM-CSIC de Madrid, la supervisión de las muestras estudiadas y las ideas aportadas respecto a la interpretación sedimentológica de las facies cortadas en el sondeo SD1.

ÍNDICE

1.- ANTECEDENTES - OBJETIVOS

2.- POROSIMETRÍA POR INTRUSIÓN DE MERCURIO

- 2.1.- Método
- 2.2.- Instrumentación
- 2.3.- Parámetros determinados mediante porosimetría por intrusión de Mercurio

3.- GEOLOGÍA - SELECCIÓN DE MUESTRAS

4.- PREPARACIÓN DE MUESTRAS Y CONDICIONES ESPECÍFICAS DE MEDIDA PARA LA POROSIMETRÍA

5.- RESULTADOS DE LA POROSIMETRÍA POR INTRUSIÓN DE MERCURIO

- 5.1.- Interpretación de resultados Muestra 25.4
- 5.2.- Interpretación de resultados Muestra 35.4
- 5.3.- Interpretación de resultados Muestra 38.0
- 5.4.- Interpretación de resultados Muestra 61.3
- 5.5.- Interpretación de resultados Muestra 63.0
- 5.6.- Interpretación comparativa de resultados

6.- MODELIZACIÓN: CÓDIGO DE MODELIZACIÓN PoreCor

- 6.1.- Optimización Del Modelo: Modelo Híbrido Recocido Simulado- Simplex.
 - 6.1.1.- Recocido Simulado
 - 6.1.2.- Algoritmo Simplex
- 6.2.- Resultados de la Modelización

REFERENCIAS

- ANEXO 1- Resultados de la porosimetría por intrusión de Hg
- ANEXO 2- Resultado de la modelización en Pore-Cor

FIGURAS

- Figura 1 .- Contribución de los mecanismos de atrapamiento al AGP de CO2 (modificado de IPCC (2005), Class, (2008)).
- Figura 2 .- Flujo de fluidos en medios porosos a diferentes escalas (Modificado de Kobus et al., 1996; Kopp, 2009).
- Figura 3 .- Esquema del atrapamiento residual de CO2 (Kaldi y Gibson Poole, 2008).
- Figura 4.- Relación entre la presión aplicada al mercurio y la porosidad ocupada (Webb, 2001).
- Figura 5.- Representación de la curva de intrusión de Hg en función de los incrementos de presión. La presión umbral está definida gráficamente por Katz y Thompson (1987) y corresponde con el punto de inflexión a partir del cual la curva se hace convexa ascendente.
- Figura 6 .- (a) Mapa geológico simplificado de la Cordillera Ibérica mostrando el área de estudio de Rodríguez-López et al., (2009), en la que hemos posicionado (punto rojo) el sondeo SD-1 (IGME 2010) para la localización del área de estudio de este trabajo. (b) Esquema del registro sedimentario mostrando la localización de las Formaciones Escucha y Utrillas según Rodríguez-López et al., (2009). (c) Panel de correlación estratigráfica de Rodríguez-López et al.,(2009) en el que se muestra la Superficie de Discontinuidad Regional (SDR) que separa la Sucesión Sedimentaria Inferior (SSI) y Superior.
- Figura 7.- Posición del Sondeo SD-1 sobre la cartografía geológica MAGNA modificada.
- Figura 8 .- Muestras 1 y 2. Posición de las muestras 1 y 2 sobre la testificación geológica y geofísica del sondeo SD-1.
- Figura 9 .- Muestra 3. Posición de la muestra 3 sobre la testificación geológica y geofísica del sondeo SD-1.
- Figura 10.- Muestra 4. Posición de la muestra 4 sobre la testificación geológica y geofísica del sondeo SD-1.
- Figura 11 .- Muestra 5. Posición de la muestra 5 sobre la testificación geológica y geofísica del sondeo SD-1.
- Figura 12.- Muestras 6 y 7. Posición de las muestras 6 y 7 sobre la testificación geológica y geofísica del sondeo SD-1.
- Figura 13.- (a) Variación de la porosidad en cada una de las seis medidas realizadas sobre las cinco muestras. (b) Variación del volumen de mercurio total intruido en las mismas muestras.
- Figura 14 .- Área total de poros (m²/g) para cada una de las seis medidas de las cinco muestras.
- Figura 15 .- Radio medio de poro para las seis medidas de cada una de las cinco muestras estudiadas.
- Figura 16 .- Curvas de intrusión extrusión de Hg y de distribución de tamaños de poros para las seis medidas de la muestra 25.4m.
- Figura 17 .- Curvas de intrusión extrusión de Hg y de distribución de tamaños de poros para las seis medidas de la muestra 35.4m.
- Figura 18 .- Curvas de intrusión extrusión de Hg y de distribución de tamaños de poros para las seis medidas de la muestra 38.0m.
- Figura 19 .- Curvas de intrusión extrusión de Hg y de distribución de tamaños de poros para las seis medidas de la muestra 61.3m.

- Figura 20 .- Curvas de intrusión extrusión de Hg y de distribución de tamaños de poros para las seis medidas de la muestra 63.0m.
- Figura 21 .- Doble gráfica de las curvas de Intrusión-Extrusión (ejes inferior e izquierdo) y curvas de distribución de tamaños de poros (ejes superior y derecho) para cada muestra. Los ejes superior e inferior tienen su correspondencia basada en la ecuación de Washburn (1921).
- Figura 22 .- Estructura en celda unitaria de poros y gargantas generada en PoreCor. Los poros (en naranja) se sitúan en cada uno de los 1000 nodos de la celda unitaria y éstos están conectados por poros menores, cilíndricos (en azul) que representan las conexiones entre poros o gargantas.
- Figura 23.- Tipos de estructuras generadas en PoreCor (A) al azar (random) (B) bandeada horizontal con poros que varían de finos a gruesos en la vertical (C) bandeada horizontal con poros variando de gruesos a finos hacia el centro (D) bandeada vertical (E) radial con variación de gruesos a finos en el interior (F) radial con variación de finos en el exterior a gruesos en el interior. Todos los modelos excepto la estructura random presentan niveles de correlación superiores a 0.6.
- Figura 24.- Conexiones y numeración de poros en la celda unitaria.
- Figura 25.- 4-Simplex en un espacio 3D
- Figura 26.- Representación gráfica del movimiento de un 4-Simplex, en un espacio tridimensional X,Y,Z.
- Figura 27.- Evolución del simplex. (a) Reflexión. (b) Expansión. (c) Contracción. (d) Encogimiento. Tomado de Pérez López, (2005).
- Figura 28.- Ejemplo de modelización de la red de poros en la muestra 35.4(6). Explicación en el texto.
- Figura 29.- Espacio de poros intruido por Hg bajo una presión de confinamiento de 7380 kPa (A), y bajo diferentes presiones entre 10 y 100000 kPa (B a F)

TABLAS

- Tabla 1 .- Clasificación de tamaños de poros de Boucher (1976), adoptada por la IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) y aceptada en la Norma ISO 15901-1:2005.
- Tabla 2 .- Resumen de resultados de la porosimetría por intrusión de mercurio en las seis medidas realizadas a cada una de las cinco muestras.
- Tabla 3 .- Resultados de la modelización del sistema poroso, a partir de los resultados de porosimetría por inyección de Hg, mediante la utilización del código CorePor.

FOTOS

- Foto 1 .- Laboratorio de Caracterización Petrofísica del Ciemat. Porosímetro de inyección de Hg, Autopore IV 9500 Micromeritics
- Foto 2 .- Muestra 3 25.40 m SD-1. Arenas de grano medio-fino con signos de oxidación (a) nícoles paralelos y (b) nícoles cruzados.
- Foto 3 .- Muestra 3 25.40 m SD-1. Arenas de grano medio-fino con cementos carbonáticos tapizando los bordes de grano (a) nícoles paralelos y (b) nícoles cruzados
- Foto 4 .- Muestra 4 35.40 m SD-1. Arenas de grano medio-fino con importantes cementaciones carbonáticas (a) vista general con nícoles paralelos, (b) vista general con nícoles cruzados.
- Foto 5 .- Muestra 4 35.40 m SD-1. Arenas de grano medio-fino con importantes cementaciones carbonáticas, (a) y (b) vista de detalle de rellenos mostrando la presencia de algunos cristales.
- Foto 6 .- Muestra 5 38.0m Sondeo D1 Clastos de cuarzo fisurados sobre una matríz de idéntica composición, arenosa de grano fino. Nícoles cruzados.
- Foto 7 . Muestra 5 38.0m Sondeo D1 Clastos de cuarzo heterométricos (100-250 μm) sobre una matriz de idéntica composición y grano fino, (a) nícoles paralelos (b) nícoles cruzados.

1.- ANTECEDENTES - OBJETIVOS

La concentración de gases de efecto invernadero en la atmósfera ha aumentado debido al enorme consumo de combustibles fósiles desde la revolución industrial y lo más probable es que ésta sea la causa del aumento global de temperatura observado. Como actualmente no existe ninguna tecnología eficiente para la reducción de las emisiones, la captura y almacenamiento de CO2 (CAC) se presenta como una opción que puede contribuir notablemente a la reducción de la emisión de gases con efecto invernadero a la atmósfera.

El procedimiento para poder proceder con esta opción de mitigación, es la elección del tipo de almacenamiento y la selección de áreas y formaciones geológicas adecuadas (Ruiz et al., 2008), a esta fase le sucede otra en la que es imprescindible la demostración de la idoneidad tanto del tipo, como del área y formación elegida en una serie de investigaciones dirigidas a ello. La selección es una tarea difícil puesto que confluyen infinidad de criterios geológicos y socioeconómicos a diferentes escalas espaciales y temporales (Kopp et al., 2009a y b), además por lo general, hay pocos datos geológicos subsuperficiales disponibles y el pronóstico de los procesos que se producen después de la inyección de CO2 es aún incierto.

El almacenamiento geológico de CO2 se podrá realizar principalmente en alguno de los siguientes escenarios: acuíferos salinos profundos, campos de petróleo y gas exhaustos, y en capas de carbón no explotables. Se distingue entre el exclusivo propósito de almacenar CO2, y el uso de CO2 inyectado para mejorar la recuperación de petróleo (EOR) y gas natural (EGR), o metano desde yacimientos de carbón (ECBM). Todas las opciones son posibles, alguna de ellas más probable que otra ya que los costes de su puesta en marcha están compensados por el beneficio económico generado. En España sin embargo, el almacenamiento en acuíferos salinos profundos se manifiesta como la opción más viable.

La inyección en acuíferos salinos profundos es posible y actualmente está en

operación en Noruega en el marco del proyecto Sleipner, se está inyectando 1 Mt CO2/año desde 1996 en la Fm. Arenosa Utsira a 1100 m de profundidad (Torp y Gale, 2004). En el campo de gas de SnØhvit, en el mar de Barent, también en Noruega, se han invectado, desde mayo del 2008. aproximadamente 0.75 Mt CO2 por año. Otro ejemplo es el de In-Salah en Argelia, donde se inyecta en una formación de areniscas a 1800 m de profundidad desde el año 2004. En Australia a través del proyecto comercial Joint Venture de Gorgona, actualmente se invecta 3 Mt CO2 anuales en una formación salina a 2300 m de profundidad (International Energy Agency Greenhouse Gas R&D Programme, 2008).

Otros lugares que están siendo actualmente

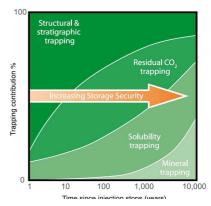


Figura 1.- Contribución de los mecanismos de atrapamiento al AGP de CO2 (modificado de IPCC (2005), Class, (2008))

investigados mediante plantas piloto de inyección son Nagaoka en Japón (Consorcio Nagaoka Project, 2009), Frio Project (Hovorka et al., 2006), CO2SINK en el acuífero salino del anticlinal de Ketzin, próximo a Berlín (Alemania - Consorcio Proyecto CO2SINK, 2009). En España, la CIUDEN está desarrollando una planta piloto de desarrollo tecnológico para la inyección de CO2. Estos proyectos abordan la efectividad y seguridad del almacenamiento a través del estudio del comportamiento y estabilidad del CO2 durante y después de la inyección.

La efectividad y la seguridad del almacenamiento de CO2 dependerá de una combinación de mecanismos de captura, físicos y geoquímicos que estarán activos y variarán su contribución al total del almacenamiento a diferentes escalas temporales (*Figura 1*) y espaciales (*Figura 2*).

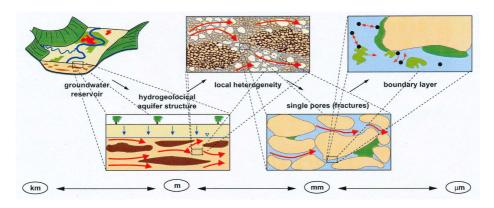


Figura 2.- Flujo de fluidos en medios porosos a diferentes escalas (Modificado de Kobus et al., 1996; Kopp et al., 2009).

El proyecto PmaCO2, en el que se realiza este trabajo tiene como finalidad ahondar en el conocimiento de las formaciones almacén abordando la efectividad del almacenamiento, para contribuir a la selección de áreas y formaciones de interés, así como a minimizar la incertidumbre asociada al estudio de los procesos post-inyección mediante el estudio de la microestructura porosa de la roca almacén.

Una vez inyectado el gas en la formación, estará sujeto a procesos de flotación debido a la diferencia de densidad con el agua residente en la roca (agua de formación), por lo que el CO2 tenderá a migrar a zonas menos profundas. Para impedir esta migración se necesitará una trampa estructural y/o estratigráfica que lo retenga. Esta trampa se denomina sello y está caracterizado por ser una zona de baja permeabilidad y el mecanismo de atrapamiento es un mecanismo físico. Relacionado con este atrapamiento se puede producir un atrapamiento hidrodinámico que se origina cuando el CO2, es atrapado por el flujo hidrogeológico natural en acuíferos salinos regionales, con tiempos de residencia o tránsito significativos. El CO2 en este caso se irá disolviendo (atrapamiento por solubilidad) o será atrapado residualmente.

El atrapamiento residual (*Figura 3*), de especial importancia en la investigación que se plantea, se produce cuando el CO2 queda inmovilizado en los poros de la roca por la acción de fuerzas capilares (escala mm y µm, en *Figura 2*). Este mecanismo se produce con posterioridad al cese de la inyección de CO2 y puede inmovilizar grandes cantidades del mismo (20-25 %), en función del tipo

de formación (Ennis-King y Paterson, 2001; Flett et al., 2005), al quedar como fase residual inmóvil se puede ir disolviendo en el agua con el tiempo (Kaldi y Gibson Poole, 2008). Finalmente se puede hablar también de un atrapamiento mineral en el que las reacciones geoquímicas juegan un importante papel, cuando por precipitación de nuevos minerales parte del carbonato queda retenido de forma estable (Flett et al., 2004).

De manera general, el atrapamiento estructural / estratigráfico será el principal mecanismo de almacenamiento en las etapas iniciales (*Figura 1*). A medida que transcurra el tiempo se irá reteniendo una mayor cantidad de CO2 en los poros de manera residual, o se irá disolviendo en el agua de la

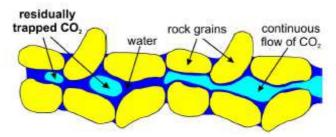


Figura 3.- Esquema del atrapamiento residual de CO2 (Kaldi y Gibson Poole, 2008).

formación, incrementándose la seguridad del almacenamiento. En último término, puede tener lugar el atrapamiento mineral, reteniéndose el CO2 de manera permanente (IPCC, 2005).

El papel de la estructura microporosa de la formación almacén en el mecanismo de atrapamiento, cuyo estudio se plantea en este proyecto, juega un importante papel no solo en el tipo, sino también en la tasa de atrapamiento, o lo que es lo mismo, en la contribución al total de CO2 inmovilizado. Intentando llevar aún más lejos este razonamiento, podemos decir que la estructura microporosa de la roca en la cual se inyecta el CO2, además va a jugar un papel determinante en la seguridad del almacenamiento, debido a que determinadas estructuras microporosas serán más favorables para el atrapamiento residual, incrementando así el CO2 inmovilizado y el disponible para disolución, frente al CO2 móvil y susceptible de escape.

En este encuadre es donde opera el Proyecto que se presenta, en la caracterización y evaluación del reservorio y en la simulación numérica del medio como etapa previa e indispensable para entender los procesos que se generarán después de la inyección. Se lleva a cabo en este proyecto una investigación fundamental abordando los procesos subyacentes a la invección de CO2 en formaciones geológicas. Serán investigadas las facies Utrillas de la Cadena Ibérica porque es la mejor representante del tipo de roca almacén de un almacenamiento en acuífero salino profundo, que por otra parte constituye la opción más probable en territorio español. Además se plantean dos cuestiones estratégicas, la primera es la existencia de una formación "sello", la Formación Picofrentes, cuyo estudio no abordamos en este proyecto, aunque si se contempla para proyectos futuros, y la segunda cuestión estratégica está relacionada con la proximidad de los principales focos de emisión de CO2, como son las centrales térmicas de Escucha, Teruel 1, 2 y 3 y Escatrón. Estas cuestiones se desarrollan en el apartado 5 que hace referencia a los beneficios, difusión y explotación de los resultados del proyecto.

2.- POROSIMETRÍA POR INTRUSIÓN DE MERCURIO

Desde un punto de vista físico las rocas, pueden ser consideradas sistemas trifásicos, constituidos por una fase sólida, que son las partículas que definen la fábrica, una fase líquida, generalmente agua, ya sea gravitacional o asociada a las partículas mediante adsorción, y una fase gaseosa, habitualmente aire con vapor de agua.

La porosidad puede describirse según la expresión:

E=Vh/Vt=Vh/(Vh+Vs)=e/(1+e)

Siendo: (Vh) el espacio ocupado por poros; (Vs) el espacio ocupado por partículas sólidas; (Vt) el volumen total; (E) la porosidad y (e) el índice de poros (e=Vh/Vs).

La caracterización de los materiales porosos implica normalmente la determinación del volumen total de poros (o porosidad), así como la determinación de la curva de distribución de tamaño de poro. En ocasiones, también puede ser necesario estudiar la morfología de los poros y su conectividad o determinar la superficie específica interna y externa para tener un análisis completo del sistema.

Los métodos comúnmente utilizados para esta caracterización son la porosimetría de mercurio (MIP) y la adsorción de gases.

En la MIP los poros son llenados con mercurio por efecto de una presión aplicada, este llenado y vaciado a presión controlada, genera las curvas de intrusión y extrusión características para cada material, en el rango de tamaño de poros comprendido entre 0.003 y 360 µm (30-3600000 Å), mientras que la adsorción de gases, trabaja en el rango de tamaños comprendidos entre 0.3 µm (3000 Å) y $3\cdot10^{-4}$ µm (3 Å) y los poros son caracterizados mediante las isotermas de adsorción de un gas, como el Nitrógeno, a temperatura de Nitrógeno líquido.

La MIP no solo resulta de enorme interés por cubrir un amplio rango de tamaño de poro (cinco órdenes de magnitud), sino porque los datos que proporciona, volumen de mercurio intruido en función de la presión aplicada, es indicativo de diversas características del espacio poroso y puede correlacionarse con diferentes propiedades físicas del material (Webb y Orr, 1997; Webb, 2001).

2.1.- Método

La medida con el porosímetro de mercurio (Normas ASTMD 4284-03 y 4404-84) se basa en la capilaridad generada por el Hg, que no moja el sólido con el que está en contacto. El mercurio no penetra espontáneamente en los conductos capilares sino que precisa una presión que es inversamente proporcional al diámetro (D) de los conductos o poros por los que intruye. Para el caso de líquidos no humectantes como el mercurio, y poros cilíndricos este fenómeno se expresa según la ecuación de Washburn (Washburn, 1921):

$D = -4 \gamma \cos \theta / P$

Donde (P) es la presión aplicada, (D) es el diámetro de poro, (θ) es el ángulo de contacto entre el sólido y el mercurio y (γ) es la tensión superficial del fluido.

La tensión superficial del mercurio (γ) varía con la pureza del mismo, pero está normalmente aceptado el valor de 485 dinas/cm. El ángulo de contacto (θ) también puede variar con la composición del sólido pero se recomienda un valor de 130°, si no existe otra información específica que señale lo contrario.

Este método permite conocer el volumen de la muestra (Vc) y el volumen de los poros rellenos con mercurio (Vporos) con lo que la porosidad efectiva, abierta a la penetración del Hg, (E%) se determina de la siguiente forma:

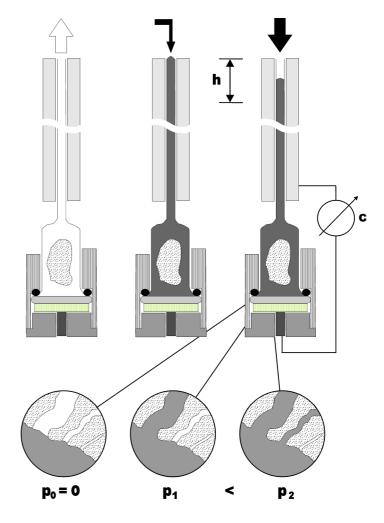


Figura 4. – Relación entre la presión aplicada al mercurio y la porosidad ocupada (Webb, 2001).

E (%)=(Vporos/Vc) x 100

La porosidad total (Et%), abierta más cerrada, no se puede calcular mediante MIP, en su cálculo intervienen las densidades de la muestra.

Et (%)= $100 \times (1-Db/Dr)$,

Donde (Db) es la densidad del conjunto (Bulk density), determinada como la relación entre la masa seca y el volumen de la probeta y (Dr) es la densidad real (skeletal density), de la fase mineral o grano (peso específico), obtenida a partir del ensayo de picnometría de Helio.

2.2.- Instrumentación

El porosímetro de mercurio disponible en el Laboratorio de Petrofísica del Ciemat corresponde al modelo AutoPore Serie IV 9500 (*Foto 1*), de la casa



Foto 1-. .- Laboratorio de Caracterización Petrofísica del Ciemat. Porosímetro de inyección de Hg, Autopore IV – 9500 - Micromeritics

Micromeritics. Permite mediante la intrusión forzada de mercurio, la medida de diámetros de poros en un rango comprendido entre $0.003~\mu m$ y $360~\mu m$, trabajando a unas presiones máximas de 33000~psia (228~MPa).

Consta de dos medidas consecutivas, una medida a baja presión, y otra a alta presión, hasta alcanzar la máxima proporcionada por el equipo y su consiguiente despresurización. En el rango de bajas presiones (50 psia – 345 kPa) se intruyen poros con diámetros comprendidos entre 360 μ m y 3.6 μ m, mientras que en el puerto de alta presión se alcanzan las presiones máximas (33000 psia – 228 MPa), el rango de poros estudiados varia entre 6 μ m y 0.0055 μ m de diámetro.

Los portamuestras de vidrio (penetrómetros – *Figura 4*) disponen de un capilar recubierto, conductor, que permite registrar el volumen de mercurio en él a través de su capacitancia, así como su variación en los sucesivos incrementos de presión.

2.3.- Parámetros determinados mediante porosimetría por intrusión de Mercurio

Los parámetros obtenidos mediante MIP de carácter general, relativos a la muestra, que se recogen en el Anexo 1, son los siguientes:

- <u>Volumen total de intrusión:</u> es el volumen total de mercurio introducido en la muestra durante el ensayo, medido en mL/g. Incluye el llenado interpartícula y los efectos de la compresibilidad del material. Este parámetro por sí sólo, da una idea de la porosidad del material. Es equivalente al <u>volumen de poros específico</u>, o volumen total de poros por gramo de muestra (mL/g), y se corresponde con el máximo volumen de mercurio que penetra en la muestra como respuesta a la aplicación de la máxima presión del ensayo.
- <u>Área total de poros:</u> La técnica de la MIP se basa en el modelo de Washburn, que supone que la geometría de los poros es cilíndrica. Partiendo de esta premisa, es posible calcular el área de los poros (A) correspondiente a cada incremento de volumen de poros mediante la ecuación:

A = 4 V/D

Siendo (D) el diámetro de poro correspondiente a la presión aplicada y (V) el volumen de poros deducido del volumen de Hg introducido a dicha presión.

- <u>Diámetro medio de poro (en función del volumen o del área)</u>: Es el diámetro de poro (µm) que corresponde al valor medio del volumen específico de intrusión o al valor medio del área total de poros.
- <u>Valor medio de diámetro de poro (4V/A):</u> Se calcula a partir del volumen total intruido (V) y del área total de poros (A) como 4V/A.
- <u>Densidad aparente</u> del fragmento de muestra a una presión determinada, 0.38 psia (0.00262 MPa). Corresponde a la "Bulk density" y generalmente se calcula al inicio del análisis, el equipo reduce la presión del sistema hasta 0.00262 MPa e introduce mercurio en el portamuestras junto con la muestra.

Dado que el mercurio es un fluido no humectante, no penetrará en la muestra a esta presión y se limita a rodear la muestra envolviéndola. Entonces es posible determinar el volumen del fragmento introducido a partir del volumen del portamuestras vacío (y calibrado) y el volumen de mercurio que ha penetrado.

- <u>Densidad</u> esqueletal, también denominada "peso específico aparente", es la densidad de la parte sólida de la muestra, sin vacíos. Se calcula a la presión máxima del ensayo, a la cual se supone que los poros han sido llenados en su "totalidad" con mercurio.
- <u>Porosidad</u> (E%) que se define como la relación entre el volumen total de poros (Vporos) y el volumen total de la muestra (Vc), incluyendo todos los poros (E%=(Vporos/Vc)100).
- <u>Porcentaje de capilar usado del penetrómetro:</u> Al principio del ensayo, este capilar se llena de Hg y a medida que va transcurriendo el análisis, el mercurio abandona este capilar empujado por la presión aplicada y penetra en los poros de la muestra. La variación de volumen de Hg en el interior del capilar provoca una variación de capacitancia del sistema.

Los parámetros obtenidos mediante MIP relativos a la descripción de la estructura porosa son los siguientes:

• <u>Presión umbral (PU):</u> Es la presión a la cual el fluido empieza a percolar atravesando el medio poroso. Se considera que corresponde a la presión en el primer punto de inflexión de la curva de intrusión acumulada (*Figura 5*) donde

ésta se hace convexa ascendente, según Katz y Thompson (1986 y 1987), esta presión corresponde a la presión a la cual el mercurio comienza a atravesar la muestra, comenzando el proceso de precolación.

- <u>Longitud característica</u> (<u>LPU)</u>: Es el diámetro de poro correspondiente a la presión umbral definida anteriormente (Pt), también se encuentra descrita por Katz y Thompson (1986, 1987).
- <u>Distribución de tamaño</u> <u>de partícula:</u> Independientemente de la morfología

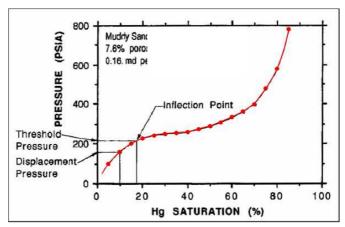


Figura 5.- Representación de la curva de intrusión de Hg en función de los incrementos de presión. La presión Umbral está definida gráficamente por Katz y Thompson (1987) y corresponde con el punto de inflexión a partir del cual la curva se hace convexa ascendente.

real de las partículas, esta distribución de tamaño de partículas corresponde a esferas. Aplicando el modelo matemático de Pospech y Schneider (1989), se busca la curva de distribución de tamaño de partículas esféricas que mejor reproduce la curva experimental de intrusión de mercurio.

• Relación entre tamaño de poro y tamaño de conexión o garganta: En ocasiones huecos o canales de pequeño tamaño pueden conectar poros de mayor tamaño en el interior del material. A los primeros se les llama

"conexiones o gargantas" y a los segundos "poros". La diferencia entre ambos se refleja en la histéresis de las curvas de intrusión-extrusión.

Otros parámetros relativos a la estructura porosa deducidos durante el ensayo MIP son el factor de tortuosidad y la tortuosidad (véase Santiago, 2008).

Finalmente comentar que aunque existen numerosas clasificaciones de tamaños de poros en la literatura científica (Choquette y Pray, 1970; Russel, 1927; Setzer, 1990), se ha utilizado la clasificación de la IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), que adopta la clasificación de Boucher (1976) para los tamaños de poros mostrados en la *tabla 1*.

Tamaño de poro	Radio	Diámetro
Macroporos	R >25 nm	D >50 nm (500 Å)
Mesoporos	25 > R > 1 nm	50 > D > 2 nm (20 Å)
Microporos	R < 1 nm	D <2 nm (20 Å)

Tabla 1.- Clasificación de tamaños de poros de Boucher (1976), adoptada por la IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) y aceptada en la Norma ISO 15901-1:2005.

Teniendo en cuenta las presiones de inyección del porosímetro utilizado, la porosidad medida mediante la intrusión de mercurio queda restringida a la macroporosidad y una parte de la mesoporosidad. La existencia y cuantificación de las poblaciones de microporos (D<2 nm) se ha realizado mediante la técnica de adsorción física.

3.- GEOLOGÍA - SELECCIÓN DE MUESTRAS

El avance del conocimiento asociado al estudio de los depósitos detríticos de las Facies Utrillas en los últimos 30 años ha sido muy intenso y ha posibilitado además del análisis detallado de los mismos, el acuñamiento de nuevas interpretaciones relacionadas con los ambientes sedimentarios en los cuales se generaron. La existencia de estas nuevas aportaciones al mundo científico no debe menoscabar el trabajo geológico realizado con anterioridad, ya que son estos trabajos la base del conocimiento actual y probablemente sin ellos no hubiera sido posible una visión global para estas nuevas interpretaciones aún en revisión.

Dado que este trabajo no aporta nuevas interpretaciones sobre la estratigrafía y/o ambientes sedimentarios asociados a los depósitos de Utrillas, sino que lo que pretende es profundizar en el campo de la microestructura de poros y propiedades físicas de la formación, en sus diferentes facies y de cara a la evaluación de los procesos de flujo y/o retención de CO2 a través de la roca, nuestra opción es tener en cuenta y respetar al máximo todos los trabajos geológicos realizados hasta el momento sobre estos materiales.

Desde la definición de Fallot y Bataller (1927) la cual a su vez fue precedida por otros trabajos de investigación, hasta las últimas investigaciones de Rodríguez López et al., (2012), las Formaciones Arenas de Utrillas y Lignitos de Escucha han sido abordados continuamente desde un punto de vista científico y en ocasiones económico.

En 1927 Fallot y Bartaller incluyeron en una misma unidad a todos los depósitos terrígenos que se sitúan sobre las facies calcáreas del Aptiense y por debajo de las del Cretácico Superior y tienen que pasar casi 50 años para que Aguilar et al., en 1971, diferenciaran en estas rocas dos unidades que denominaron Formación Lignitos de Escucha del Aptiense superior – Albiense inferior y Formación Arenas de Utrillas del Albiense superior – Cenomaniense inferior. Esta individualización en dos unidades supuso un gran cambio en la forma de abordar el estudio de estos materiales y desde entonces el conocimiento asociado a ambas formaciones ha avanzado de una forma constante (Gil et al., 2004).

Entre las principales contribuciones, destacar los trabajos que se presentaron en el II Coloquio del Cretácico en España en 1982, así como todo el trabajo recogido en el plan MAGNA, además de los trabajos de García et al., (1978 y 1989); Carenas (1987) y García Hidalgo et al., (1997, 1998, 2001 y 2003) entre otros. Queremos destacar especialmente los trabajos de Pardo (1974, 1977 y 1979), y Pardo y Villena (1977, 1979 y 1981) que aborda en su Tesis Doctoral el estudio estratigráfico y sedimentológico de las Formaciones Escucha y Utrillas en el Bajo Aragón e interpreta la Formación Utrillas como un depósito de un sistema fluvial. El mismo autor, años después (Pardo et al.,1991) señala la posible existencia de influencia mareal.

Entre 1985 y 1990 también se aborda el estudio de ambas formaciones desde un punto de vista industrial, y entre los trabajos desarrollados bajo este enfoque, podemos destacar los de Martín et al., (1986) y Querol (1988 y 1990).

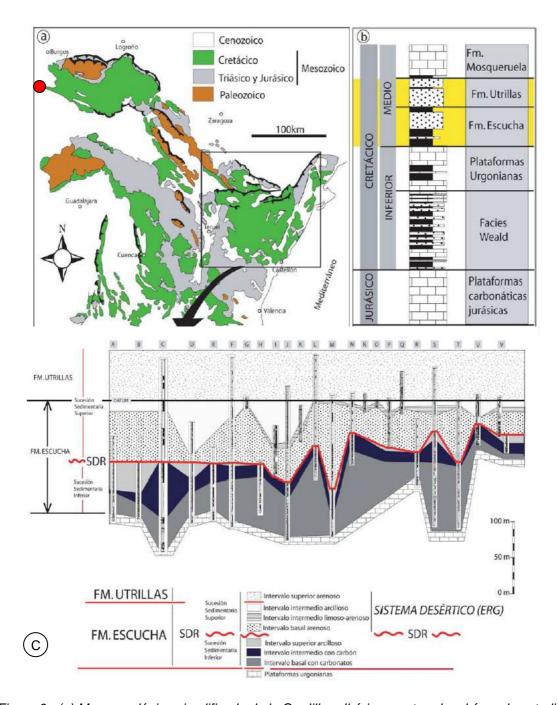


Figura 6.- (a) Mapa geológico simplificado de la Cordillera Ibérica mostrando el área de estudio de Rodríguez-López et al., (2009b), en la que hemos posicionado (punto rojo) el sondeo SD-1 (IGME 2010) para la localización del área de estudio de este trabajo. (b) Esquema del registro sedimentario mostrando la localización de las Formaciones Escucha y Utrillas según Rodríguez-López et al., (2009b). (c) Panel de correlación estratigráfica de Rodríguez-López et al., (2009b) en el que se muestra la Superficie de Discontinuidad Regional (SDR) que separa la Sucesión Sedimentaria Inferior (SSI) y Superior (SSS).

La mayor precisión en los trabajos realizados, pone de manifiesto el carácter diacrónico de las facies Utrillas y mientras la edad atribuida en su área tipo se sitúa entre el Albiense y Cenomaniense, los estudios realizados en el Sistema Central le atribuyen una edad Turoniense superior-Coniaciense. Según Gil et al., (2004) se admite una edad comprendida entre el Aptiense (Arias, 1978), y el Santoniense (Gil, 2002). Hasta este momento se considera que son un

conjunto de cuerpos de roca con diferencias de facies, edad y disposición paleogeográfica. La interpretación más extendida es que estos depósitos constituyen las terminaciones terrígenas de las plataformas carbonatadas desarrolladas en el Surco Ibérico hacia el Macizo Hespérico, durante los diferentes episodios deposicionales del Cretácico Superior (Gil et al., 2004).

Los estudios estratigráficos y sedimentológicos llevados a cabo muy recientemente, entre el año 2005 y el año 2012 (*Figura 6* – Rodríguez-López, 2008 y Rodríguez-López et al., 2005, 2006a y b, 2007a y b, 2008a y b, 2009 a y b , 2010 y 2012), aportan nuevos datos e interpretaciones que sugieren que los tramos arenosos, arcillosos y limosos de la parte alta de la Formación Escucha y la totalidad de la Formación Utrillas constituyen el registro sedimentario del primer sistema desértico Cretácico de Europa.

Este sistema desértico se desarrolla, según los autores, sobre una superficie de discontinuidad regional (SDR) que se encuentra dentro del registro de la Formación Escucha y que marca la desaparición de los niveles de carbón. Según los trabajos citados esta SDR separa dos sucesiones estratigráficas, una inferior (SSI) que contiene niveles de carbón y otra superior (SSS) formada por areniscas y en menor proporción arcillas y limos.

Haciendo un resumen de los estudios recientes y citados en los párrafos anteriores, la SDR tiene las siguientes características:

- Se localiza en el registro sedimentario de la Formación Escucha.
- Marca la desaparición regional de las capas de carbón, por lo que separa dos sucesiones sedimentarias diferentes.
- Es reconocible en varios sectores de la Cordillera Ibérica, marcando una discontinuidad regional.
- Está asociada a una etapa de erosión puesto que la discontinuidad afecta a diferentes tramos infrayacentes.
- Se produce con posterioridad a un episodio tectónico distensivo que afecta a la SSI, que muestra fallas lístricas y discontinuidades (Rodríguez-López et al., 2006b, 2007a y b).

La Sucesión Sedimentaria Superior (SSS) abarca la parte superior de la Formación Escucha que incluye areniscas, limos y arcillas y la totalidad de la Formación Utrillas, que presenta también areniscas limos y arcillas. Esta sucesión superior se sitúa entre la Superficie de Discontinuidad Regional (SDR) y las plataformas carbonatadas del Cretácico Superior y constituye según Rodríguez–López., (2009), un sistema desértico arenoso (erg) que se extiende en las provincias de Zaragoza, Teruel y Soria, teniendo uno de sus límites occidentales (back-erg) hacia la provincia de Burgos (Rodríguez-López, com.per.).

La SSS presenta potentes tramos arenosos muy homométricos con estratificación cruzada. El estudio sedimentológico llevado a cabo por los autores citados concluye que se trata de facies eólicas, entre las que se reconocen dunas, sandsheets, interdunas, depositos de sabkha y depositos extraduna tipo lagoon, que siendo depósitos coetáneos constituyen la arquitectura de un sistema desértico arenoso, zonado, desde las regiones proximales situadas hacia el NO, hasta las zonas distales situadas hacia el SE.

Este sistema desértico presentaría la zonación descrita por Porter (1986) en tres sectores, desde una posición proximal (back-erg) hacia una posición central (central-erg) hasta una posición distal (fore-erg). En la zona proximal se produce la interacción entre los sistemas fluviales efímeros y el viento, mostrando facies asociadas a ciclos fluvio-eólicos.

El back-erg a su vez presenta dos dominios, uno interno (inner back-erg) y otro externo (outer back-erg), en el que se encuentran potentes acumulaciones de arenas eólicas interestratificadas con conglomerados depositados en sistemas fluviales efímeros.

La presencia de tramos arenosos-arcillosos podría corresponder a una llanura de inundación efímera, o a depósitos de Mud-Playa, que señalan la proximidad de la línea de costa y la consecuente influencia de los ambientes sedimentarios más característicos del fore-erg.

Precisamente es en esta zona donde realizamos el primer muestreo para el estudio de la porosidad en el ámbito del proyecto PmaCO2, ya que disponemos de un sondeo de 63 m de profundidad realizado prácticamente en su totalidad en las Facies Utrillas.

El Sondeo de Tejada CD-SO-01 (IGME, 2010), en adelante SD-1, se encuentra muy próximo a la localidad de Tejada, a unos 600 m en dirección NW, en la hoja del MTN número 314 (Cilleruelo de Abajo) y en las coordenadas X e Y, UTM (m) 455121, 4645113, a una cota de 1110m, s.n.m.

En la *figura 7* se encuentra reflejada la posición del sondeo sobre la cartografía MAGNA simplificada de la zona y un extracto de la leyenda en la que se señala la formación almacén.

Según la testificación geológica realizada por el IGME en sus campañas de campo, se diferencian en el sondeo Tejada SD-1, dos tramos uno inferior, con areniscas, conglomerados y arcillas que corresponde a la Formación Utrillas y uno superior, con margas y calizas margosas y que corresponde con las formaciones Picofrentes, Santa María de las Hoyas y Cabrejas del Pinar.

Según la memoria de la hoja 314 (Cilleruelo de Abajo) el espesor de la Formación Utrillas es de unos 200 m. La formación se asienta sobre una discordancia basal en la que se pueden desarrollar procesos de exposición y alteración subaérea, microkarstificación e incluso suelos lateríticos (García Hidalgo et al., 1997).

La Formación Utrillas se compone de materiales terrígenos formando una macrosecuencia granodecreciente que incluye varias secuencias granodecrecientes con un espesor variable entre 10 y 15 m. Comienzan por conglomerados o areniscas de grano muy grueso, con clastos de cuarzo y cuarcita principalmente y matriz areno-arcillosa de composición caolinífera. En la parte media de las secuencias aparecen arenas gruesas a finas en el techo, con matriz arenoso-arcillosa y abundante caolín. La parte superior de las secuencias está formada por limos arenosos y arcillas de colores verdosos o rojizos.

En la cartografía MAGNA se atribuyen a estos depósitos un carácter continental, con cursos fluviales de tipo braided, con áreas madres situadas hacia el oeste y noroeste y de naturaleza ígnea y siliclástica. También se

definen ambientes de deltas dominados por mareas y facies de llanura mareal y otros depósitos. Según los últimos estudios citados los depósitos pertenecerían a un ambiente de borde desértico con una influencia mareal, es decir un ambiente desértico muy próximo a la línea de costa (Rodríguez López, com.per).

En la serie de Tejada, a techo de la Formación Utrillas aparece un nivel centimétrico ferruginoso, que marca probablemente una interrupción en la sedimentación y sitúa el límite entre las unidades Utrillas y la superior (S.M.Hoyas + Cabrejas del P. + Picofrentes) en la que aparecen restos fosilíferos de tipo marino que por debajo están ausentes.

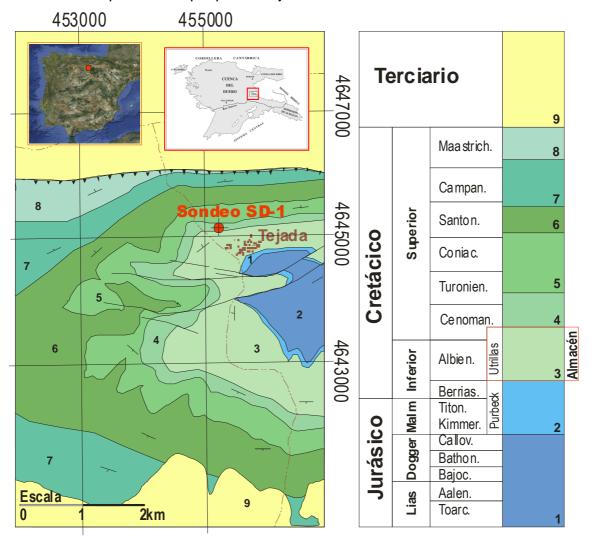


Figura 7.- Posición del Sondeo SD-1 sobre la cartografía geológica MAGNA modificada.

En la base de esta unidad se dispone una sucesión de 5 m de espesor, pero de gran continuidad lateral constituida por arenas con niveles de ostréidos en la base (Fm. Santa María de las Hoyas, Floquet et al., 1982) y alternancia de calizas y margas con abundante fauna hacia techo (Fm. Cabrejas del Pinar, Alonso et al., 1993), en esta zona como estas dos formaciones aparecen con espesor muy reducido, se incorporan a la formación suprayacente que es la Formación Margas de Picofrentes, constituida por margas de color verde y gris,

con nódulos calcáreos y abundantes restos fosilíferos, el espesor medio es de 50m.

El conjunto es de edad Cenomaniense medio - Cenomaniense terminal-Turoniense inferior, y se interpretan como depósitos de plataforma somera, rampa externa y plataforma abierta respectivamente.

Según la testificación llevada a cabo por el IGME el sondeo SD-1 corta hasta el metro 13.80, margas y calizas margosas y a partir de este metro y hasta final de sondeo (64.30m) areniscas, conglomerados y arcillas de la Formación Utrillas. La parte alta del sondeo se ha considerado como la Fm. Picofrentes, mientras que el resto se ha considerado la Fm. Utrillas.

El muestreo en el sondeo SD-1 ha cubierto las variaciones de facies existentes, siempre teniendo en cuenta que existen tramos donde no ha sido posible la recuperación de testigo continuo debido a la naturaleza deleznable de esta formación.

La muestra 1 (Figura 8) está tomada a 10.30 m de profundidad en el sondeo SD-1, según la testificación geológica llevada a cabo por el IGME corresponde a un tramo de arenas margo-arcillosas de grano fino, que se extiende desde el metro 9.30 al 10.55, dado su carácter predominantemente arenoso podría corresponder a la formación Santa María de las Hoyas, como se ha mencionado en párrafos anteriores las formaciones Picofrentes, Santa Mª de las Hoyas y Cabrejas del Pinar constituyen una única unidad cartográfica en esta zona de trabajo.

<u>La muestra 2</u> está tomada a 11.00 m de profundidad en el sondeo SD-1 en un tramo limo-arenoso-arcilloso que se extiende desde el metro 11.65 al metro 11.80 (*Figura 8*). Igual que la muestra anterior constituyen la base de las formaciones suprayacentes, englobadas bajo el nombre de Picofrentes y por el momento no son objeto de estudio ya que no corresponden estrictamente a la formación almacén.

<u>La muestra 3</u> (*Figura 9*) está tomada a 25.40 m de profundidad en el sondeo SD-1 en un tramo de arenas de grano medio-fino con importantes procesos de oxidación (*Foto 2 a y b*), que se extiende desde el metro 24.80 al 25.85. Presenta matriz arcillosa y algunos cementos carbonáticos (*Foto 3 a y b*).

<u>La muestra 4</u> es muy parecida a la anterior (*Figura 10*) está tomada a 35.4 m de profundidad en un tramo de arenas de grano medio-fino con tonalidades versicolores que denotan una alto contenido en arcillas, se observan también abundantes cementos carbonáticos que no solo tapizan los clastos sino que rellenan cavidades (*Fotos 4 v 5 (a v b)*).

<u>La muestra 5</u> (*Figura 11*) es una arena de grano medio-grueso tomada a 38.00m de profundidad. Presenta zonas oxidadas y la matriz caolinítica es más abundante que en muestras anteriores. En la testificación geológica realizada por el IGME esta muestra estaría tomada en un tramo de arenas versicolores de grano fino, sin embargo su observación y estudio al microscopio indica que se trata de una arena de grano medio – grueso, heterométrica, con presencia de algunos clastos fisurados (*Foto 6*) de tamaño muy próximo a los microconglomerados, en una matriz de idéntica composición y grano fino (*Foto 7 a y b*).

Finalmente las <u>muestras 6 y 7</u> (*Figura 12*) corresponden a arenas blancas de tamaño de grano grueso, muy caolinizadas. Se tomaron a 61.30 y 63.00m de profundidad en el sondeo SD1. Ambas pueden presentar zonas de oxidación y algún clasto de mayor tamaño de cuarzo o cuarcita. Corresponden a los dos últimos tramos que se testifican en el sondeo entre 61.00 y 64.30m.

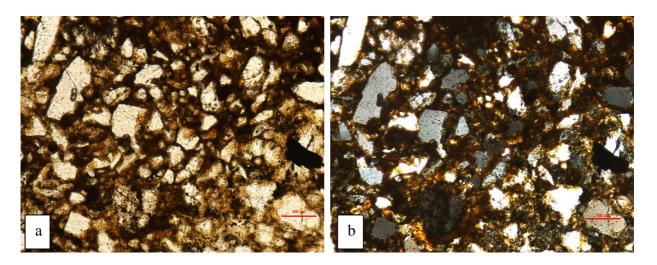


Foto 2.- Muestra 3 - 25.40 m - SD-1. Arenas de grano medio-fino con signos de oxidación (a) nícoles paralelos y (b) nícoles cruzados.

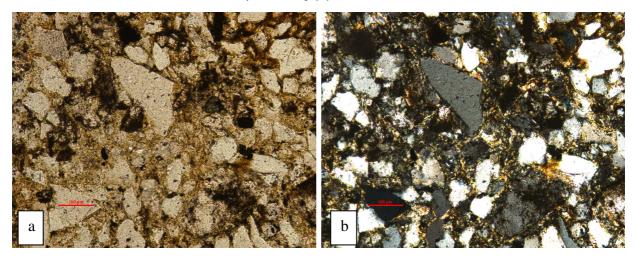


Foto 3.- Muestra 3 - 25.40 m - SD-1. Arenas de grano medio-fino con cementos carbonáticos tapizando los bordes de grano (a) nícoles paralelos y (b) nícoles cruzados.

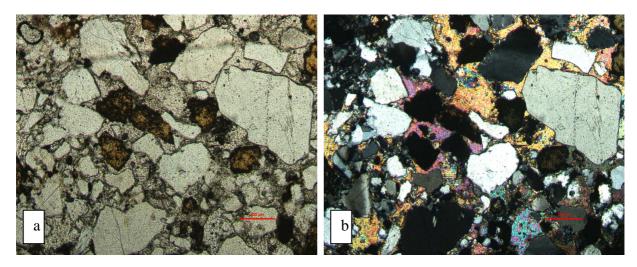


Foto 4.- Muestra 4 - 35.40 m - SD-1. Arenas de grano medio-fino con importantes cementaciones carbonáticas (a) vista general con nícoles paralelos, (b) vista general con nícoles cruzados.

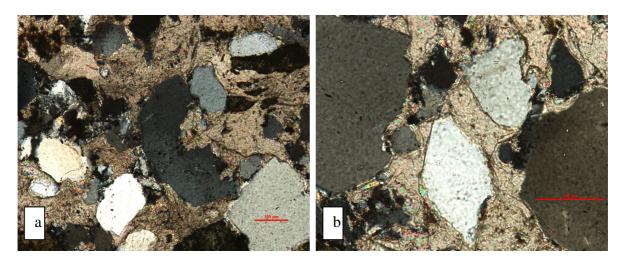


Foto 5.- Muestra 4 - 35.40 m - SD-1. Arenas de grano medio-fino con importantes cementaciones carbonáticas, (a) y (b) vista de detalle de rellenos mostrando la presencia de algunos cristales.

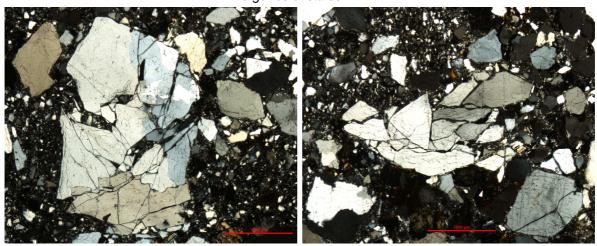


Foto 6- Muestra 5 - 38.0 m – Sondeo D1 - Clastos de cuarzo fisurados sobre una matríz de idéntica composición, arenosa de grano fino. Nícoles cruzados.

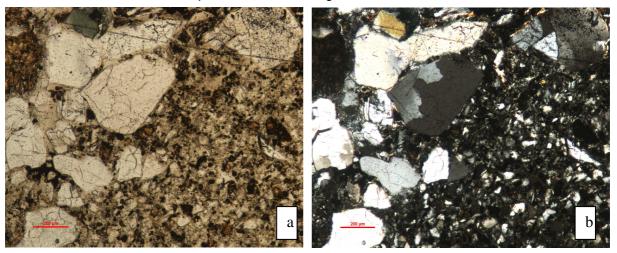


Foto 7.- Muestra 5 - 38.0 m – Sondeo D1 - Clastos de cuarzo heterométricos (100-250 μm) sobre una matríz de idéntica composición y grano fino, (a) nícoles paralelos (b) nícoles cruzados.

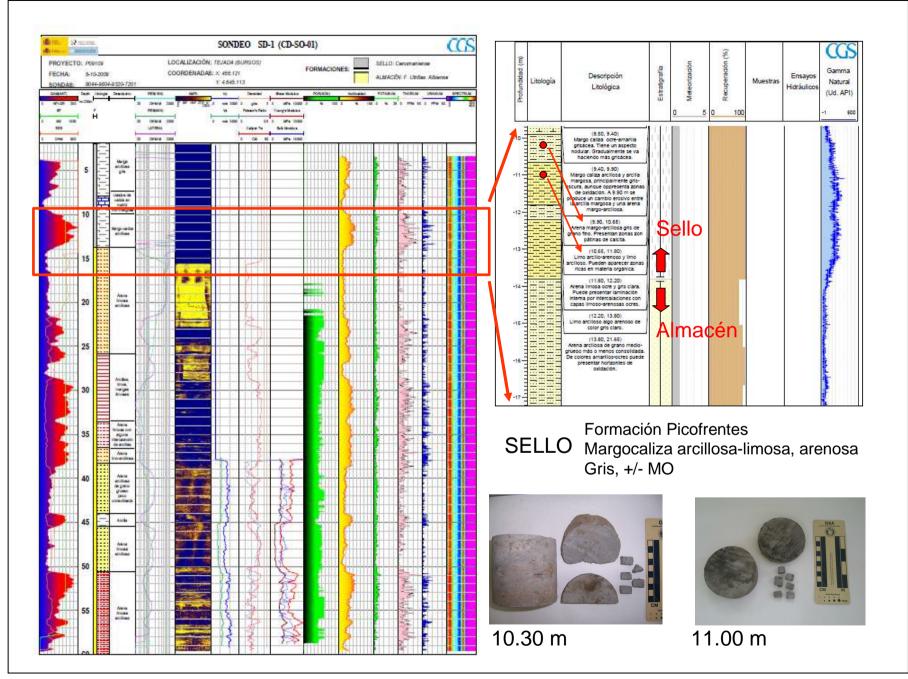


Figura 8.- Muestras 1 y 2. Posición de las muestras 1 y 2 sobre la testificación geológica y geofísica del sondeo SD-1

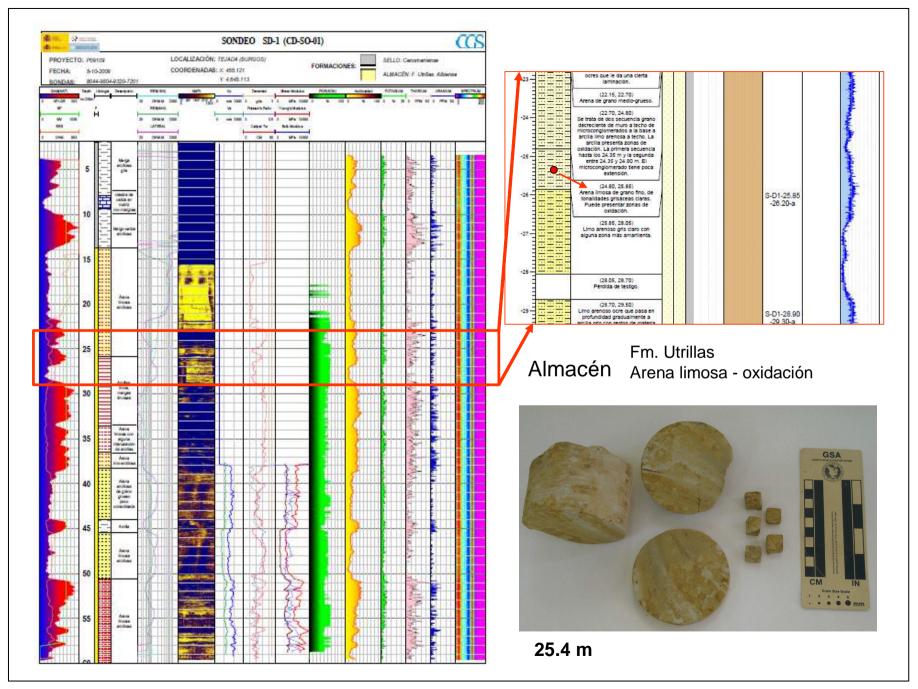


Figura 9.- Muestra 3. Posición de la muestra 3 sobre la testificación geológica y geofísica del sondeo SD-1

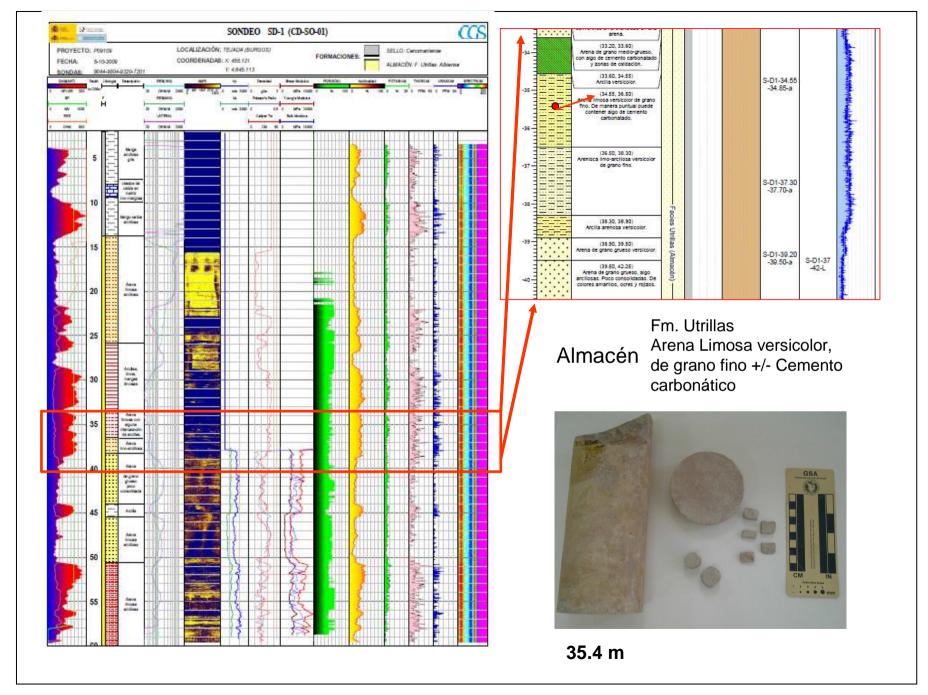


Figura 10.- Muestra 4. Posición de la muestra 4 sobre la testificación geológica y geofísica del sondeo SD-1

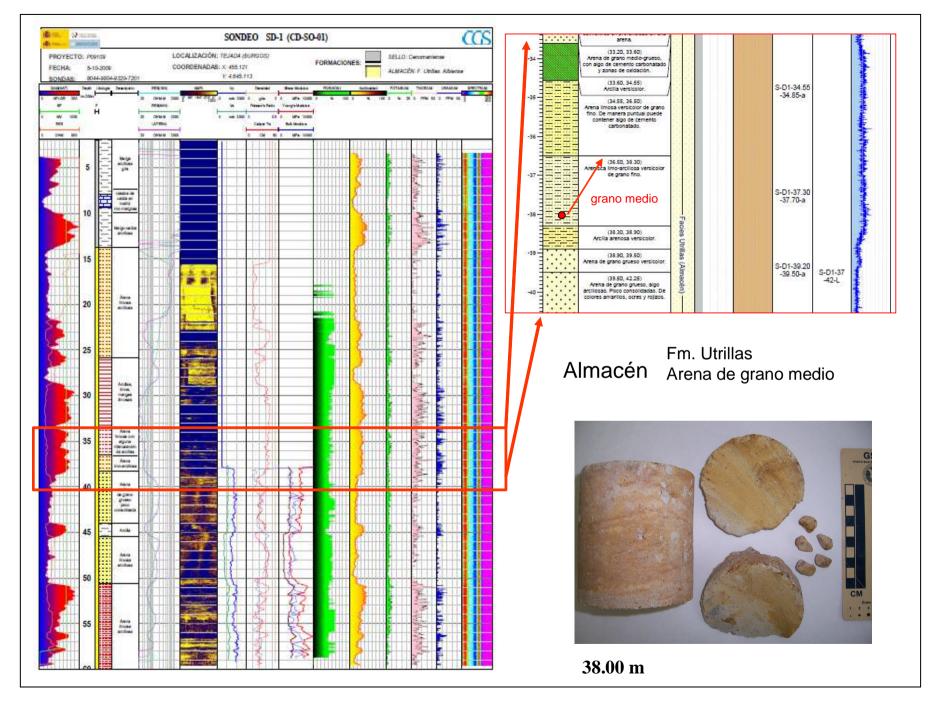


Figura 11.- Muestra 5. Posición de la muestra 5 sobre la testificación geológica y geofísica del sondeo SD-1

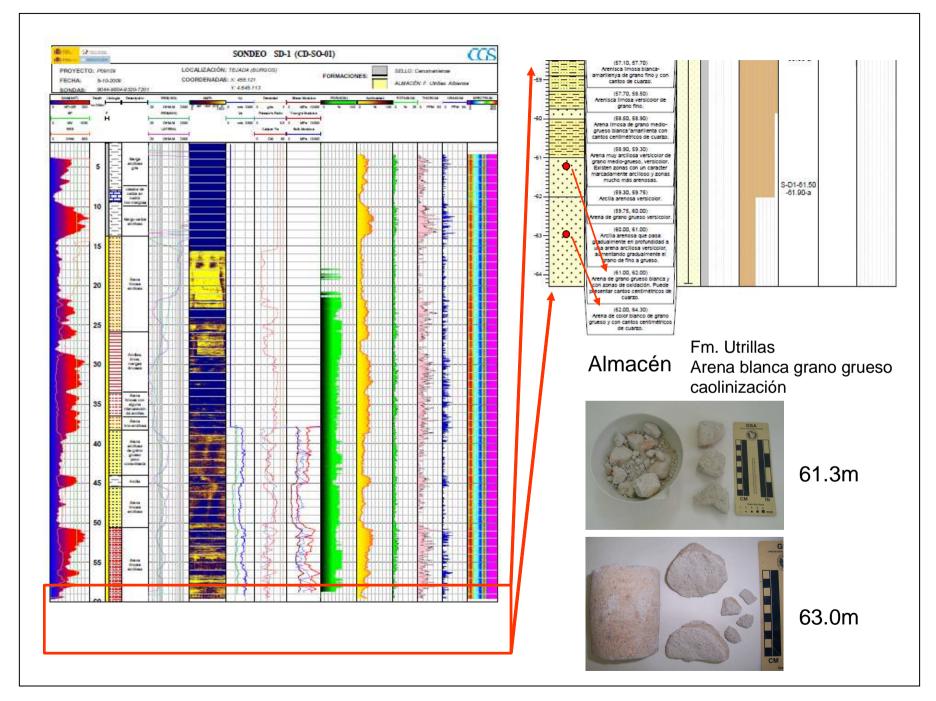


Figura 12.- Muestras 6 y 7. Posición de las muestras 6 y 7 sobre la testificación geológica y geofísica del sondeo SD-1

4.- PREPARACIÓN DE MUESTRAS Y CONDICIONES ESPECÍFICAS DE MEDIDA PARA LA POROSIMETRÍA

En general las muestras no necesitan un pre-tratamiento específico para el análisis, únicamente han sido cuarteadas a los tamaños adecuados para los portamuestras del porosímetro de mercurio (penetrómetros) con cortadoras de disco de diamante y antes de ser analizadas, para conseguir una medida óptima, las muestras se han secado en estufa a 110°C durante 24 horas. Con ello se consigue optimizar la medida del peso, necesario para todos los cálculos de porosimetría y se optimiza también la fase de desgasificación mediante evacuación. Esta desgasificación se realiza con el fin de eliminar de los poros los gases y vapores (generalmente agua), de forma que el tiempo de evacuación en muestras secadas en estufa previamente, se reduce drásticamente.

Las condiciones de medida en la porosimetría por inyección de mercurio se pueden variar dependiendo del objetivo y de la precisión requerida en la medida (Gregg y Sing, 1982). Estas condiciones varían con respecto a tres parámetros: (1) respecto al modo de realizar la evacuación previa a la medida, (2) respecto a la presión aplicada y (3) respecto a los parámetros relativos al mercurio.

Para el desarrollo de este proyecto se han establecido, después de una serie de pruebas, unas condiciones específicas con las que se han medido todas las muestras. Estas condiciones de medida están archivadas en diferentes ficheros de modo que son reproducibles en cualquier otro momento y para cualquier otra muestra.

En resumen las condiciones de análisis son las siguientes: Se ha evacuado la muestra a una medida inicial de 5 psia/min (1.8 mmHg/min), con un límite de succión de 500 µmHg y un vacío máximo de 50 µmHg. Esta evacuación se ha mantenido durante unos minutos antes de proceder con la inyección de mercurio.

La presión creciente aplicada para el ensayo se ha distribuido en 109 puntos de medida para cada ensayo, comprendidos entre 0.0026 MPa y 220.08 MPa, siendo 0.2001 MPa la divisoria entre la alta y la baja presión. La presión decreciente para la determinación de la rama de extrusión de la curva se ha aplicado entre 220.08 y 0.0634 MPa con un total de 54 puntos de medida. La curva de intrusión-extrusión para cada muestra presenta un total de 163 puntos.

En cuanto a los parámetros referentes al mercurio, se ha considerado, teniendo constante la temperatura del laboratorio que la densidad del Hg no varía y es de 13.5335 g/mL, la tensión superficial de 485.00 dinas/cm y el ángulo de contacto de avance y retroceso en el proceso intrusión y extrusión de 139º.

Tiempo de equilibrado del Hg desde la inyección ha sido de 10 segundos, tanto en baja como en alta presión, este tiempo es imprescindible para la estabilización del mercurio en el stem o vástago antes de la medida.

Unidades	Sample ID:	D1-25,40 (1)	D1-25,40 (2)	D1 25,40 (3)	D1-25,40 (4)	D1-25,40 (5)	D1 25,40 (6)	V.Medios
mL/g	Total Intrusion Volume =	0.08	0.0568	0.0616	0.0706	0.0772	0.0762	0.0708
m²/g	Total Pore Area =	4.982	3.22	3.672	3.437	4.153	5.137	4.1002
μm	Median Pore Radius (Volume) =	0.1804	0.1102	0.1214	0.2124	0.2126	0.1268	0.1608
μm	Median Pore Radius (Area) =	0.0102	0.0121	0.011	0.0109	0.0101	0.0102	0.0108
μm	Average Pore Radius (2V/A) =	0.0332	0.0353	0.0335	0.0411	0.0372	0.0297	0.0350
g/mL	Bulk Density at 0.38 psia =	2.1708	2.2912	2.2515	2.2285	2.1851	2.19	2.2195
g/mL	Apparent (skeletal) Density =	2.6451	2.634	2.6139	2.6447	2.6282	2.6286	2.6324
%	Porosity =	17.9315	13.0141	13.8654	15.7376	16.8594	16.6854	15.6822
Мра	Threshold Pressure:	0.0031	0.0034	0.0028	0.0027	0.0300	0.0034	0.0076
μm	Characteristic length =	238.5707	213.6714	256.7542	262.2411	21.9733	213.5522	201.1272
	Tortuosity =	7.3772	7.8777	7.7452	7.3644		7.7203	7.6170
	Sample ID:	D1-35,40 (1)	D1-35,40 (2)	D1-35,40 (3)	D1-35,40 (4)	D1-35,40 (5)	D1 35,40 (6)	
mL/g	Total Intrusion Volume =	0.0728	0.0675	0.0737	0.0661	0.0646	0.0813	0.0710
m²/g	Total Pore Area =	1.785	1.538	1.516	1.71	1.562	1.503	1.6023
	Median Pore Radius (Volume) =	0.4032	0.4092	0.386	0.2843	0.3045	0.5137	0.3835
μm	Median Pore Radius (Area) =	0.4032	0.0244	0.029	0.2043	0.0249	0.0298	0.0257
μm	, ,	0.0225	0.0244	0.029	0.0237	0.0249		0.0257
μm «/sol	Average Pore Radius (2V/A) =		2.2244	2.1841	2.2327	2.2418	0.1081 2.159	2.2052
g/mL	Bulk Density at 0.0026 MPa =	2.1891						
g/mL	Apparent (skeletal) Density =	2.6039	2.6176	2.6032	2.6194	2.6216	2.6185	2.6140
% N4	Porosity =	15.9308	15.0213	16.0997	14.764	14.4875	17.5483	15.6419
Mpa	Threshold Pressure:	0.0043	0.0035	0.0053	0.0038	0.0045	0.0038	0.0042
μm	Characteristic length =	168.4632	209.0301	138.2712	190.5505	164.3472	191.4681	177.0217
	Tortuosity =	7.2966	6.9582	9.0299	8.5307	7.3398	8.0233	7.8631
	Sample ID:	D1-38,00 (1)	D1-38,00 (2)	D1-38,00 (3)	D1-38,00 (4)	D1-38,00 (5)	D1-38,00 (6)	
mL/g	Total Intrusion Volume =	0.0604	0.0542	0.1044	0.0885	0.0718	0.0716	0.0752
m²/g	Total Pore Area =	4.016	3.175	3.865	6.073	5.845	4.265	4.5398
μm	Median Pore Radius (Volume) =	0.1005	0.1177	1.8802	0.0632	0.0383	0.2468	0.4078
μm	Median Pore Radius (Area) =	0.0106	0.0122	0.0125	0.0134	0.0121	0.0099	0.0118
μm	Average Pore Radius (2V/A) =	0.0301	0.0342	0.054	0.0291	0.0246	0.0336	0.0343
g/mL	Bulk Density at 0.0026 MPa =	2.2537	2.2881	2.0556	2.1501	2.2221	2.1887	2.1931
g/mL	Apparent (skeletal) Density =	2.6086	2.6121	2.617	2.6551	2.6436	2.5958	2.6220
%	Porosity =	13.6038	12.4061	21.4524	19.0201	15.945	15.6816	16.3515
Мра	Threshold Pressure:	0.0038	0.0028	0.0044	0.0029	0.0028	0.0037	0.0034
μm	Characteristic length =	193.3314	258.7961	167.8642	255.8935	260.0676	196.6745	222.1046
	Tortuosity =	8.5516	7.8981	8.2229	7.4716	7.8167	7.3767	7.8896
	Sample ID:	D1-61,30 (1)	D1-61,30 (2)	D1-61,30 (3)	D1-61,30 (4)	D1 61,30 (5)	D1 61,30 (6)	
mL/g	Total Intrusion Volume =	0.1244	0.1451	0.1559	0.1297	0.1024	0.1317	0.1315
m²/g	Total Pore Area =	0.893	0.705	0.512	0.498	1.105	1.078	0.7985
μm	Median Pore Radius (Volume) =	4.4952	11.7831	19.0951	13.4457	0.5839	2.123	8.5877
	Median Pore Radius (Area) =	0.0763	0.0933	0.1217	0.1187	0.0615	0.064	0.0893
μm	, ,	0.0785	0.4118	0.6091	0.5209	0.1854	0.2443	0.3750
μm	Average Pore Radius (2V/A) =				1.9466	2.0488		
ar front	Dully Developed III 0 0000 MDs =	1 0714					1.9267	1.9340
g/mL	Bulk Density at 0.0026 MPa =	1.9714	1.8572	1.853			2.502	2 2000
g/mL	Apparent (skeletal) Density =	2.6121	2.542	2.606	2.6039	2.593	2.582	
g/mL %	Apparent (skeletal) Density = Porosity =	2.6121 24.5262	2.542 26.9391	2.606 28.896	2.6039 25.2446	2.593 20.9841	25.3812	25.3285
g/mL <mark>%</mark> Mpa	Apparent (skeletal) Density = Porosity = Threshold Pressure:	2.6121 24.5262 0.0031	2.542 26.9391 0.0034	2.606 28.896 0.0031	2.6039 25.2446 0.0027	2.593 20.9841 0.0031	25.3812 0.0031	2.5898 25.3285 0.0031
g/mL %	Apparent (skeletal) Density = Porosity = Threshold Pressure: Characteristic length =	2.6121 24.5262 0.0031 238.0169	2.542 26.9391 0.0034 212.7623	2.606 28.896 0.0031 237.0663	2.6039 25.2446 0.0027 267.662	2.593 20.9841 0.0031 236.7555	25.3812 0.0031 236.6561	25.3285 0.0031 238.1532
g/mL <mark>%</mark> Mpa	Apparent (skeletal) Density = Porosity = Threshold Pressure:	2.6121 24.5262 0.0031	2.542 26.9391 0.0034	2.606 28.896 0.0031	2.6039 25.2446 0.0027	2.593 20.9841 0.0031	25.3812 0.0031	25.3285 0.0031
g/mL <mark>%</mark> Mpa	Apparent (skeletal) Density = Porosity = Threshold Pressure: Characteristic length =	2.6121 24.5262 0.0031 238.0169	2.542 26.9391 0.0034 212.7623	2.606 28.896 0.0031 237.0663	2.6039 25.2446 0.0027 267.662	2.593 20.9841 0.0031 236.7555	25.3812 0.0031 236.6561	25.3285 0.0031 238.1532
g/mL <mark>%</mark> Mpa	Apparent (skeletal) Density = Porosity = Threshold Pressure: Characteristic length = Tortuosity =	2.6121 24.5262 0.0031 238.0169 7.7189	2.542 26.9391 0.0034 212.7623 8.4062	2,606 28,896 0,0031 237,0663 7,4938	2.6039 25.2446 0.0027 267.662 7.6134	2.593 20.9841 0.0031 236.7555 7.355	25.3812 0.0031 236.6561 7.6448	25.3285 0.0031 238.1532 7.7054
g/mL % Mpa µm	Apparent (skeletal) Density = Porosity = Threshold Pressure: Characteristic length = Tortuosity = Sample ID:	2.6121 24.5262 0.0031 238.0169 7.7189 D1-63,00 (1)	2.542 26.9391 0.0034 212.7623 8.4062 D1-63,00 (2)	2.606 28.896 0.0031 237.0663 7.4938 D1-63,00 (3)	2.6039 25.2446 0.0027 267.662 7.6134 D1.63,00 (4) 0.122 1.574	2.593 20.9841 0.0031 236.7555 7.355 D1 63,00 (5)	25.3812 0.0031 236.6561 7.6448 D1-63,00 (6) 0.1154 1.61	25.3285 0.0031 238.1532 7.7054 0.1266 1.4002
g/mL % Mpa µm mL/g	Apparent (skeletal) Density = Porosity = Threshold Pressure: Characteristic length = Tortuosity = Sample ID: Total Intrusion Volume =	2.6121 24.5262 0.0031 238.0169 7.7189 D1-63,00 (1) 0.1315	2.542 26.9391 0.0034 212.7623 8.4062 D1-63,00 (2) 0.1239	2.606 28.896 0.0031 237.0663 7.4938 D1-63,00 (3) 0.1277	2.6039 25.2446 0.0027 267.662 7.6134 D1.63,00 (4) 0.122	2.593 20.9841 0.0031 236.7555 7.355 D1 63,00 (5) 0.1393	25.3812 0.0031 236.6561 7.6448 D1-63,00 (6) 0.1154	25.3285 0.0031 238.1532 7.7054 0.1266 1.4002
g/mL % Mpa µm mL/g m²/g	Apparent (skeletal) Density = Porosity = Threshold Pressure: Characteristic length = Tortuosity = Sample ID: Total Intrusion Volume = Total Pore Area =	2.6121 24.5262 0.0031 238.0169 7.7189 D1.63,00 (1) 0.1315 1.408	2.542 26.9391 0.0034 212.7623 8.4062 D1-63,00 (2) 0.1239 1.299	2.606 28.896 0.0031 237.0663 7.4938 D1-63,00 (3) 0.1277 1.569	2.6039 25.2446 0.0027 267.662 7.6134 D1.63,00 (4) 0.122 1.574	2.593 20.9841 0.0031 236.7555 7.355 D1 63,00 (5) 0.1393 0.941	25.3812 0.0031 236.6561 7.6448 D1-63,00 (6) 0.1154 1.61	25.3285 0.0031 238.1532 7.7054 0.1266 1.4002 7.2105
g/mL % Mpa µm mL/g m²/g µm	Apparent (skeletal) Density = Porosity = Threshold Pressure: Characteristic length = Tortuosity = Sample ID: Total Intrusion Volume = Total Pore Area = Median Pore Radius (Volume) =	2.6121 24.5262 0.0031 238.0169 7.7189 D1.63,00 (1) 0.1315 1.408 9.1305	2.542 26.9391 0.0034 212.7623 8.4062 D1-63,00 (2) 0.1239 1.299 7.0946	2.606 28.896 0.0031 237.0663 7.4938 D1-63,00 (3) 0.1277 1.569 7.6309	2.6039 25.2446 0.0027 267.662 7.6134 D1.63,00 (4) 0.122 1.574 7.362	2.593 20.9841 0.0031 236.7555 7.355 D1 63,00 (5) 0.1393 0.941 5.3445	25.3812 0.0031 236.6561 7.6448 D1-63,00 (6) 0.1154 1.61 6.7002	25.3285 0.0031 238.1532 7.7054 0.1266 1.4002 7.2105 0.0451
g/mL % Mpa µm mL/g m²/g µm µm	Apparent (skeletal) Density = Porosity = Threshold Pressure: Characteristic length = Tortuosity = Sample ID: Total Intrusion Volume = Total Pore Area = Median Pore Radius (Volume) = Median Pore Radius (Area) =	2.6121 24.5262 0.0031 238.0169 7.7189 D1-63,00 (1) 0.1315 1.408 9.1305 0.0392	2.542 26.9391 0.0034 212.7623 8.4062 D1-63,00 (2) 0.1239 1.299 7.0946 0.0411	2.606 28.896 0.0031 237.0663 7.4938 D1-63,00 (3) 0.1277 1.569 7.6309 0.0368	2.6039 25.2446 0.0027 267.662 7.6134 D1.63,00 (4) 0.122 1.574 7.362 0.0364	2.593 20.9841 0.0031 236.7555 7.355 D1 63,00 (5) 0.1393 0.941 5.3445 0.0841	25.3812 0.0031 236.6561 7.6448 D1-63,00 (6) 0.1154 1.61 6.7002 0.0327	25.3285 0.0031 238.1532 7.7054 0.1266 1.4002 7.2105 0.0451 0.1891
g/mL % Mpa µm mL/g m²/g µm µm	Apparent (skeletal) Density = Porosity = Threshold Pressure: Characteristic length = Tortuosity = Sample ID: Total Intrusion Volume = Total Pore Area = Median Pore Radius (Volume) = Median Pore Radius (Area) = Average Pore Radius (2V/A) =	2.6121 24.5262 0.0031 238.0169 7.7189 D1-63,00 (1) 0.1315 1.408 9.1305 0.0392 0.1868	2.542 26.9391 0.0034 212.7623 8.4062 D1-63,00 (2) 0.1239 1.299 7.0946 0.0411 0.1907	2.606 28.896 0.0031 237.0663 7.4938 D1-63,00 (3) 0.1277 1.569 7.6309 0.0368 0.1628	2.6039 25.2446 0.0027 267.662 7.6134 D1-63,00 (4) 0.122 1.574 7.362 0.0364 0.1551	2.593 20.9841 0.0031 236.7555 7.355 D1 63,00 (5) 0.1393 0.941 5.3445 0.0841 0.296	25.3812 0.0031 236.6561 7.6448 D1-63,00 (6) 0.1154 1.61 6.7002 0.0327 0.1433	25.3285 0.0031 238.1532 7.7054 0.1266 1.4002 7.2105 0.0451 0.1891 1.9494
g/mL % Mpa Mpa mL/g m²/g pm pm pm pm g/mL	Apparent (skeletal) Density = Porosity = Threshold Pressure: Characteristic length = Tortuosity = Sample ID: Total Intrusion Volume = Total Pore Area = Median Pore Radius (Volume) = Median Pore Radius (Area) = Average Pore Radius (2V/A) = Bulk Density at 0.0026 MPa =	2.6121 24.5262 0.0031 238.0169 7.7189 D1-63,00 (1) 0.1315 1.408 9.1305 0.0392 0.1868 1.9376	2.542 26.9391 0.0034 212.7623 8.4062 D1-63,00 (2) 0.1239 1.299 7.0946 0.0411 0.1907 1.9685	2.606 28.896 0.0031 237.0663 7.4938 D1-63,00 (3) 0.1277 1.569 7.6309 0.0368 0.1628 1.9557	2.6039 25.2446 0.0027 267.662 7.6134 D1.63,00 (4) 0.122 1.574 7.362 0.0364 0.1551 1.9693	2.593 20.9841 0.0031 236.7555 7.355 D1 63,00 (5) 0.1393 0.941 5.3445 0.0841 0.296 1.8808	25.3812 0.0031 236.6561 7.6448 D1-63,00 (6) 0.1154 1.61 6.7002 0.0327 0.1433 1.9846	25.3285 0.0031 238.1532 7.7054 0.1266 1.4002 7.2105 0.0451 0.1891 1.9494 2.5875
g/mL % Mpa µm mL/g m²/g µm µm ym g/mL g/mL	Apparent (skeletal) Density = Porosity = Threshold Pressure: Characteristic length = Tortuosity = Sample ID: Total Intrusion Volume = Total Pore Area = Median Pore Radius (Volume) = Median Pore Radius (Area) = Average Pore Radius (2V/A) = Bulk Density at 0.0026 MPa = Apparent (skeletal) Density =	2.6121 24.5262 0.0031 238.0169 7.7189 D1-63,00 (1) 0.1315 1.408 9.1305 0.0392 0.1868 1.9376 2.6003	2.542 26.9391 0.0034 212.7623 8.4062 D1-63,00 (2) 0.1239 1.299 7.0946 0.0411 0.1907 1.9685 2.6034	2.606 28.896 0.0031 237.0663 7.4938 D1-63,00 (3) 0.1277 1.569 7.6309 0.0368 0.1628 1.9557 2.6066	2.6039 25.2446 0.0027 267.662 7.6134 D1-63,00 (4) 0.122 1.574 7.362 0.0364 0.1551 1.9693 2.5923	2.593 20.9841 0.0031 236.7555 7.355 D1 63,00 (5) 0.1393 0.941 5.3445 0.0841 0.296 1.8808 2.5485	25.3812 0.0031 236.6561 7.6448 D1.63,00 (6) 0.1154 1.61 6.7002 0.0327 0.1433 1.9846 2.5739	25.3285 0.0031 238.1532 7.7054 0.1266 1.4002 7.2105 0.0451 0.1891 1.9494 2.5875 24.6614
g/mL % Mpa µm mL/g m²/g µm µm ym g/mL g/mL g/mL	Apparent (skeletal) Density = Porosity = Threshold Pressure: Characteristic length = Tortuosity = Sample ID: Total Intrusion Volume = Total Pore Area = Median Pore Radius (Volume) = Median Pore Radius (Area) = Average Pore Radius (2V/A) = Bulk Density at 0.0026 MPa = Apparent (skeletal) Density = Porosity =	2.6121 24.5262 0.0031 238.0169 7.7189 D1.63,00 (1) 0.1315 1.408 9.1305 0.0392 0.1868 1.9376 2.6003 25.4869	2.542 26.9391 0.0034 212.7623 8.4062 D1-63,00 (2) 0.1239 1.299 7.0946 0.0411 0.1907 1.9685 2.6034 24.3856	2.606 28.896 0.0031 237.0663 7.4938 D1-63,00 (3) 0.1277 1.569 7.6309 0.0368 0.1628 1.9557 2.6066 24.9711	2.6039 25.2446 0.0027 267.662 7.6134 D1.63,00 (4) 0.122 1.574 7.362 0.0364 0.1551 1.9693 2.5923 24.0314	2.593 20.9841 0.0031 236.7555 7.355 D1 63,00 (5) 0.1393 0.941 5.3445 0.0841 0.296 1.8808 2.5485 26.1981	25.3812 0.0031 236.6561 7.6448 D1-63,00 (6) 0.1154 1.61 6.7002 0.0327 0.1433 1.9846 2.5739 22.8955	25.3285 0.0031 238.1532

Tabla 2 – Resumen de resultados de la porosimetría por intrusión de mercurio en las seis medidas realizadas a cada una de las cinco muestras. La última columna (en azul) indica los valores medios de cada parámetro. (Para realizar un análisis completo de las medidas experimentales véase el Anexo 1).

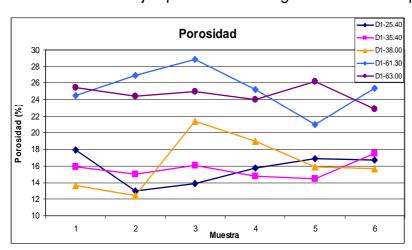
5.- RESULTADOS DE LA POROSIMETRÍA POR INTRUSIÓN DE MERCURIO

Los resultados de los análisis realizados a las muestras mediante porosimetría por intrusión de mercurio se muestran completos en el Anexo 1, mientras que en este apartado se realiza un resumen de los principales parámetros obtenidos.

En la *tabla 2* se muestran las medidas de porosidad realizadas en las cinco muestras seleccionadas. Dado que esta medida es muy dependiente de la microestructura de la roca, se ha realizado el análisis de seis fragmentos diferentes de cada una de las cinco muestras, obteniéndose el valor medio de cada parámetro.

La variación de la porosidad dentro de una misma muestra se visualiza en la figura 13a. En esta figura se representan las seis medidas de cada una de las cinco muestras y se pueden observar los valores extremos de porosidad para cada conjunto.

La primera observación hace referencia a la diferencia entre las muestras 25.4, 35.4 y 38.0, con respecto a las muestras 61.3 y 63.0. El valor de las primeras es mucho más bajo que el de las segundas. Las tres primeras muestran una



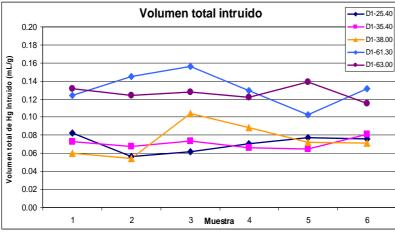


Figura 13 .- (a) Variación de la porosidad en cada una de las seis medidas realizadas sobre las cinco muestras. (b) Variación del volumen de mercurio total intruido en las mismas muestras.

porosidad del 15-16%, mientras que las dos últimas muestran una porosidad del 24-25%, la diferencia es notable y obedece claramente al diferente grado de alteración y/o caolinización de las mismas.

En la tabla 2 además refleian otros parámetros asociados a la determiexperimental nación de la porosidad y que pueden tener interés en la modelización del medio v en la simulación de determinados procesos. Entre estos parámetros destacar el volumen total mercurio intruido en mL/g (Figura 13b), equivalente al volumen de poros y equivalente también a la porosidad. Este parámetro proporciona una idea clara de la capacidad de la roca para admitir un fluido a la presión considerada, que en el caso de la MIP, es la máxima presión del ensayo. De forma análoga a la porosidad, el comportamiento de este parámetro en las muestras 25.4, 35.4 y 38.0 difiere con respecto al de las muestras 61.3 y 63.0. Presenta un valor máximo de 0.1559 mL/g en la muestra más porosa (28.9%) la 61.3(3) y un valor mínimo de intrusión de 0.0542 mL/g, en la muestra 38.0(2).

El área total de poros $(Tabla 2 - m^2/g y)$ Figura 14) es otro parámetro importante para caracterización del sistema poros. Es de equivalente la superficie específica y se calcula mediante aproximación, una considerando los poros con geometrías cilíndricas.

No presenta un comportamiento solidario con la porosidad, de hecho las

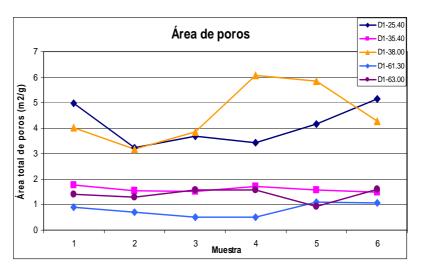


Figura 14 .- Área total de poros (m²/g) para cada una de las seis medidas de las cinco muestras.

muestras 25.4 y 38.0, de porosidades 15 y 16% presentan un área de poros mayor que las muestras más porosas. Cuando este parámetro presenta valores altos (máximo = 6.073 m²/g en nuestro estudio en la muestra 38.00(4) – *Tabla* 2) está indicando la existencia de una proporción alta de poros de menor tamaño, que se traduce en un área de poros mayor. Es decir valores altos en el área de poros, supondrá la existencia de familias de poros en el tamaño

mesoporoso y de hecho las muestras 25.4 y 38.0 son las únicas que presentan una población de mesoporos considerable (véanse apartados 5.1 y 5.3).

En esta misma figura (Figura 14) se observa como las muestras con mayor porosidad 61.3 y 63.0 presentan valores de área total de poros (m2/g) bajos, lo que se traduce en una

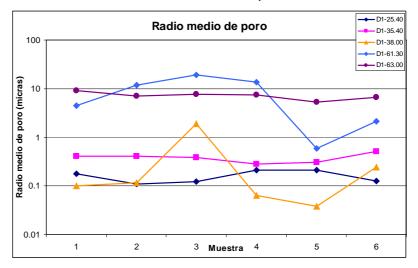


Figura 15.- Radio medio de poro para las seis medidas de cada una de las cinco muestras estudiadas.

proporción de mesoporos muy escasa o nula, frente a la población de macroporos (véanse apartados 5.2, 5.4 y 5.5).

La combinación de una alta porosidad, que permitirá la inyección de un volumen de CO2 importante, con un área total de poros alta, que indicará una población de mesoporos considerable y por lo tanto alta capacidad de inmovilización del CO2, son parámetros muy importantes en la caracterización de la roca almacén. Por una parte la porosidad abierta y conectada condicionará la movilidad del gas a través de la roca y el área de poros condicionará la capacidad de retención por adsorción en su superficie o por retención física en los poros de menor tamaño. Por esta razón este análisis se completa con el estudio del radio medio de poro (*Figura 15*), en el cual se confirma que las muestras que poseen un radio de poro menor son las correspondientes a la 25.4 y 38.0 (con excepción de la 38.0(3)).

Otro de los parámetros asociados a la medida de porosidad e interesante para la caracterización del sistema de poros es la Presión Umbral (MPa - *Tabla 2*), indica la presión a partir de la cual el fluido empieza a percolar atravesando la muestra. Marca el punto de presión a partir del cual el fluido ha encontrando el inicio de un camino por donde atravesar la muestra. Es un parámetro que al menos nos puede proporcionar una medida comparativa entre muestras indicando la mayor o menor disponibilidad de la roca para que un fluido se desplace a través de ella, en este sentido sería la muestra 25.4 la que presenta un valor más alto de presión.

A este parámetro se encuentra asociado otro: la longitud característica de poro a esta Presión Umbral (Characteristic length en la *Tabla 2*), en realidad no se refiere a una longitud, sino al diámetro de poro intruido a esa Presión Umbral. Si observamos la *tabla 2* vemos que a Presiones Umbral bajas, unos 0.0043 MPa (0.62 psia) se intruyen poros con un diámetro medio de unas 212 micras (0.2mm). Hay que tener en cuenta que la presión mínima en las condiciones de almacenamiento para mantener el CO2 en estado supercrítico a 31.1°C es de 7.38 MPa (1070 psia).

Estos dos parámetros son decisivos en el cálculo de la permeabilidad de la muestra según la relación empírica de Katz y Thompson (1986), para un sólido saturado con una fase líquida simple, de forma que:

$$K = c(LPU)^2(\sigma/\sigma_0)$$

Donde (K) es la permeabilidad, (c) es una constante del orden de 1/226, (σ) es la conductividad de la roca saturada con una salmuera de conductividad (σ_0) y finalmente (LPU) es la longitud (diámetro) de poro a la presión umbral PU (Tabla~2) o a la presión crítica de confinamiento.

Finalmente la tortuosidad calculada por MIP del sistema de poros (*Tabla 2*), es la relación entre la distancia recorrida entre dos puntos y la mínima distancia entre esos dos puntos y caracteriza de alguna forma la eficiencia en el traslado de un fluido a través del medio poroso. Existe una alta dependencia entre la tortuosidad y la permeabilidad, y su estudio se abordará en futuros trabajos junto con el análisis de imágenes de las muestras tomadas mediante microscopía y tomografía.

5.1.- Interpretación de resultados - Muestra 25.4

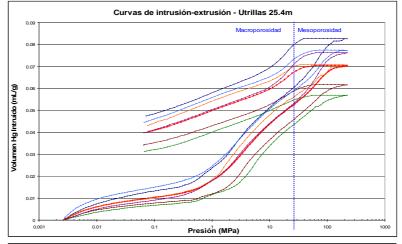
La porosidad de la muestra 25.4m varia entre 13.01 y 17.93%. En la figura 16 se representan las seis curvas de intrusión—extrusión y su curva media (en rojo y trazo grueso). Se observa una uniformidad enorme en el trazado de las curvas de intrusión, variando casi exclusivamente la altura de la curva, la cual viene condicionada por el volumen de Hg total intruido por gramo de muestra.

Los volúmenes intruidos (mínimo y máximo), 0.0568 y 0.0800 mL/g, indican una capacidad de la roca moderada para admitir un fluido de acuerdo con su porosidad.

En la figura 16, se representa también el radio de poro frente a su intrusión diferencial (incremento de volumen de Hg por gramo de muestra), es decir representa cuanto mercurio ha intruido a un determinado radio de poro, lo que se traduce en una medida de la cantidad de poros que existen de un tamaño determinado. Se observa que el tamaño de poro de todas las muestras presenta un patrón muy similar. Se definen dos máximos a 0.2 y 0.01 µm, que corresponden a macroporos y mesoporos respectivamente según la clasificación de la IUPAC. El máximo relativo a 200 µm corresponde a una porosidad interpartícula difícil de estudiar por este método ya que se sitúa en el

límite superior de detección de la técnica. Así mismo la población de mesoporos representada por el máximo a 0.01 µm, está truncada por el límite inferior de detección de la técnica, hay que tener cuenta que en técnica MIP mide la macroporosidad y una parte de mesoporosidad v que este análisis completa con la medida de la meso y microporosidad por adsorción física de N2.

las curvas intrusión de la figura 16 también se observa como éstas no coinciden con las curvas de extrusión. dando lugar а histéresis. Esta histéresis represen-



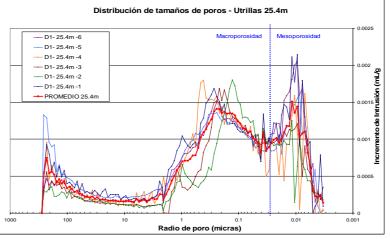


Figura 16.- Curvas de intrusión extrusión de Hg y de distribución de tamaños de poros para las seis medidas de la muestra 25.4m

tada por el diferente trazado de las curvas, responde al fenómeno de que aún cesando la presión de inyección sobre la muestra, el mercurio no extruye de las cavidades, el mercurio queda atrapado en el interior de los poros. La causa principal de este atrapamiento es la presencia de cavidades conectadas por conductos de menor tamaño conocidos como gargantas, o cuellos de botella. La conclusión es importante: la conectividad y el tamaño de poro determina la extrusión que se produce cuando la presión disminuye y ello se refleja en la histéresis que se observa en las gráficas, que evidencian la existencia de poros en los cuales queda atrapado Hg de forma irreversible.

La diferencia entre volumen de Hg intruido en la rama de intrusión y en la rama de extrusión, para una presión determinada, es la porosidad atrapada para esa presión. Por ejemplo para la intrusión media (curva roja de trazo grueso) la diferencia entre el volumen de mercurio intruido y el extruido una presión de 0.1 MPa, es de 0.0308 mL/g, lo que supone un 43% del volumen total intruido.

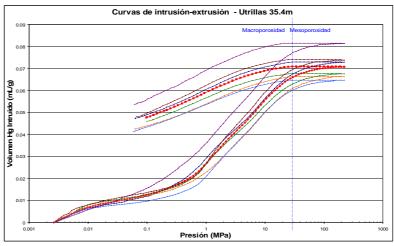
5.2.- Interpretación de resultados - Muestra 35.4

La porosidad de la muestra 35.4m varia entre 14.48 y 17.54%. En la *figura 17* se representan las seis curvas de intrusión—extrusión y su curva media (en rojo

y trazo grueso). Se observa en este caso también una aran uniformidad en trazado de las curvas de intrusión, variando como en el caso anterior, exclusivamente la altura de la curva (V.Total intruido).

Los volúmenes específicos intruidos (mínimo y máximo), 0.0646 y 0.0813 mL/g, indican una capacidad moderada para admitir un fluido.

En la segunda grafica de la figura 17, se definen dos valores máximos muy próximos que se pueden englobar un único máximo de radio de poro medio 0.1-0.8 μm V que corresponde en su



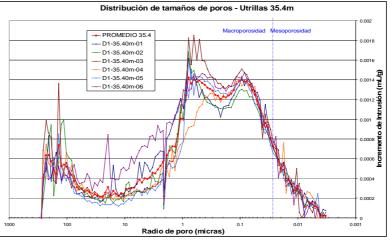
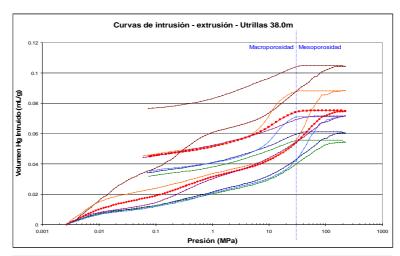


Figura 17.- Curvas de intrusión extrusión de Hg y de distribución de tamaños de poros para las seis medidas de la muestra 35.4m

totalidad a macroporos según la clasificación de la IUPAC. El máximo relativo a 200 µm corresponde a una porosidad interpartícula.

Igual que en el caso anterior. la no coincidencia de las curvas de intrusión y extrusión indican existencia de porosidad atrapada en cavidades conectadas por cuellos de botella que disminuven la conectividad. En este caso la diferencia entre volumen de Ha intruido en la rama de intrusión en la rama extrusión, para una presión de 0.1 MPa, es de 0.0349 mL/g, lo que supone un 49% del volumen total intruido.



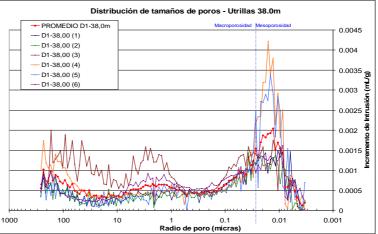


Figura 18.- Curvas de intrusión extrusión de Hg y de distribución de tamaños de poros para las seis medidas de la muestra 38.0m

5.3.- Interpretación de resultados - Muestra 38.0

La porosidad de la muestra 38.0m presenta un rango de variación amplio, entre 12.40 y 21.45%. En la *figura 18* se representan las seis curvas de intrusión– extrusión y su curva media (en rojo y trazo grueso).

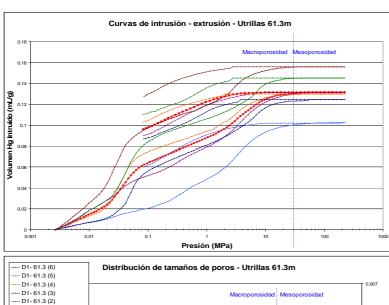
La uniformidad en el trazado de las muestras ya no se mantiene como en los casos anteriores, sino que se presentan dos tipos de curvas. Las muestras 4 y 5, presentan un patrón ligeramente diferente del resto ya que muestran una rampa de intrusión más pronunciada entre 20 y 80 MPa de presión. Esta rampa en la curva de intrusión está indicando la presencia de una familia de mesoporos muy dominante con radio medio de 0.015µm.

La diferencia entre las muestras se hace más visible en la figura que representa la distribución de los tamaños de poros (*Figura 18*). En esta figura se observa el predominio de mesoporos sobre el resto de los tamaños de poro, sobre todo en las muestras 4 y 5.

Los volúmenes específicos intruidos varían entre 0.0542 y 0.1044 mL/g (valores mínimo y máximo respectivamente) que indican una capacidad moderada para admitir un fluido.

Igual que en el caso anterior, la no coincidencia de las curvas de intrusión y extrusión indican la existencia de porosidad atrapada en cavidades conectadas por cuellos de botella que disminuyen la conectividad. En este caso la diferencia entre volumen de Hg intruido en la rama de intrusión y en la rama de extrusión, para una presión de 0.1 MPa, supone un 35% del volumen total intruido, es decir una porosidad atrapada del 35% de la porosidad abierta, un 6% de la roca.

5.4.- Interpretación de resultados - Muestra 61.3



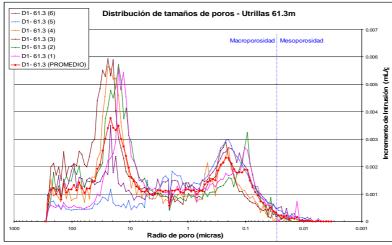


Figura 19.- Curvas de intrusión extrusión de Hg y de distribución de tamaños de poros para las seis medidas de la muestra 61.3m

La porosidad de la muestra 61.3m es diferente a las anteriores, es mucho más alta, como corresponde con su litología mucho más alterada y varia entre el 20.98 y el 28.89%.

En la figura 19 están representadas las seis curvas de intrusiónextrusión v su curva media (en rojo y trazo grueso). En el trazado de las curvas de intrusión se observa una rama continua ascendente, que se hace más pendiente en el rango de bajas presiones (0.01 - 0.1 MPa), sobre todo en las muestras 2, 3 y 4. Este aumento de pendiente está reflejando un aumento de poros intruidos a esa baja presión, lo que se confirma en la distribución

tamaños de poros con la presencia del máximo que se forma en torno a 12 μ m de radio medio que representa una familia de macroporos. Además existe otra familia de poros agrupada en un radio medio de 0.2 μ m. Ambas corresponden

a macroporos según clasificación IUPAC y la presencia de mesoporos es prácticamente nula. Así se puede adelantar que la alteración de la arenisca por caolinización de los feldespatos conlleva a una destrucción de la mesoporosidad y consiguiente aumento de la macroporosidad.

Los volúmenes específicos intruidos (mínimo y máximo) 0.1024 y 0.1559 mL/g, indican una capacidad moderada - alta para alojar un fluido, lo que está de acuerdo también con su alta porosidad. Además se refleja una porosidad atrapada ligeramente menor que en las muestras anteriores, un 25%, lo que denota una mejor conectividad de la red de poros. La porosidad atrapada igual que en los casos anteriores se ha calculado mediante la diferencia entre volumen de Hg intruido en la rama de intrusión y en la rama de extrusión, para una presión de 0.1 MPa y supone un 25% de la porosidad abierta.

5.5.- Interpretación de resultados - Muestra 63.0

Por último la porosidad de la muestra 63.0m varia entre 22.89 y 26.19%. En figura 20 se representan las seis curvas de intrusiónextrusión y su curva media (en rojo y trazo grueso). Se observa de una uniformidad en el trazado de las curvas de intrusión, variando exclusivamente la altura de la curva, es decir el volumen total intruido de Hg por gramo de muestra.

Los volúmenes específicos intruidos (mínimo y máximo) 0.1154 y 0.1393 mL/g, indican una capacidad moderada-alta para alojar un fluido, lo que está de acuerdo también con su alta porosidad.

En la segunda gráfica en la que se representa el radio de poro frente a su intrusión diferencial (Figura 20), se definen

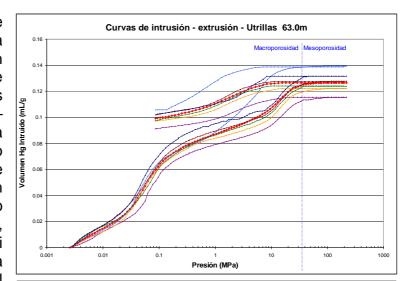




Figura 20.- Curvas de intrusión extrusión de Hg y de distribución de tamaños de poros para las seis medidas de la muestra 63.0m

dos familias de macroporos de radios medios 15 y 0.05µm, esta última con parte de su población en el terreno mesoporoso. El máximo relativo a 200µm corresponde a una porosidad interpartícula que como se ha comentado en párrafos anteriores no debe estudiarse mediante esta técnica.

Igual que en la muestra 61.3, la porosidad atrapada es menor. Se ha calculado mediante la diferencia entre volumen de Hg intruido en la rama de intrusión y en la rama de extrusión, para una presión de 0.1 MPa y supone un 26% de la porosidad abierta, un 6.4% del volumen total de roca.

5.6.- Interpretación comparativa de resultados

Por último comentar una gráfica comparativa de los valores medios de las diferentes litofacies muestreadas en el sondeo D1 (*Figura 21*) en la cual se ponen de manifiesto las analogías y diferencias entre las cinco muestras estudiadas.

En esta doble gráfica se representan las curvas medias de intrusión—extrusión y la distribución media de tamaños de poros para cada una de las cinco muestras estudiadas. Es un gráfico combinado cuyas curvas de intrusión están referidas a los ejes inferior e izquierdo, y cuyas curvas de distribución de tamaños de poros están referidas a los ejes superior y derecho. Los ejes superior (radio de poro) e inferior (presión) están relacionados a través de la ecuación de Washburn (1921) la que manifiesta una dependencia entre la presión aplicada y el radio del poro intruido por el Hg.

La primera observación en esta gráfica es que existen dos grupos de muestras, uno de mayor porosidad (muestras 61.3 y 63.0 m) con una porosidad del 24-25% y otro grupo de menor porosidad (muestras 25.4, 35.4 y 38.0 m) con una porosidad del 15-16%. Estos dos grupos están claramente separados por la altura que alcanzan las curvas de intrusión.

Las primeras presentan exclusivamente macroporosidad distribuida principalmente en dos familias de poros, una con valores modales entre 12.00 y 21.00 μm de radio medio y otra con radio de poro mucho más pequeño y valores modales entre 0.06 y 0.20 μm de radio medio. Corresponden a facies de Utrillas muy caolinizadas, lo que puede explicar el aumento de porosidad respecto a las facies menos alteradas. La caolinización destruye la mesoporosidad de la muestra aumentando la macroporosidad así como el valor total de poros.

El segundo grupo, de menor porosidad, presenta unos tamaños medios de poros muy próximos al límite macro-mesoporosidad, la muestra 25.4 presenta dos máximos a 0.5 y 0.011 μ m, la muestra 35.4 otros dos máximos a 0.7 y 0.09 μ m y la muestra 38.0, un único máximo a 0.012 μ m. Esta última es la muestra más alterada de las tres, con procesos de caolinización incipientes y un cierto grado de oxidación.

Un parámetro importante para la caracterización del sistema de poros es el área total de poros (*Tabla 2* - m²/g). Ya hemos visto en párrafos anteriores que no presenta un comportamiento solidario con la porosidad, de hecho las

muestras 25.4 y 38.0, de porosidades 15 y 16% presentan un área de poros mayor que las muestras más porosas, es decir denota la existencia de poros de menor tamaño, que aumentan el área específica. Como la caolinización hemos visto que tiende a disminuir la población de mesoporos, se puede concluir que esta alteración disminuye el área superficial de la roca. La combinación de una alta porosidad, que permitirá la inyección de un volumen considerable de CO2, con un área total de poros alta, que indicará una población de mesoporos considerable y por lo tanto alta capacidad de inmovilización del CO2, son parámetros muy importantes en la caracterización de la roca almacén.

Por una parte la porosidad abierta y conectada condicionará la movilidad del gas a través de la roca y el área de poros condicionará la capacidad de retención por adsorción en su superficie o por retención física en los poros de menor tamaño.

Para terminar con este capítulo de interpretación de datos comentar que se están realizando las Tomografías Computadas de todas las muestras para completar, mediante el análisis de imágenes de las mismas, el estudio textural de las muestras y su posible variación tras la inyección de CO2.

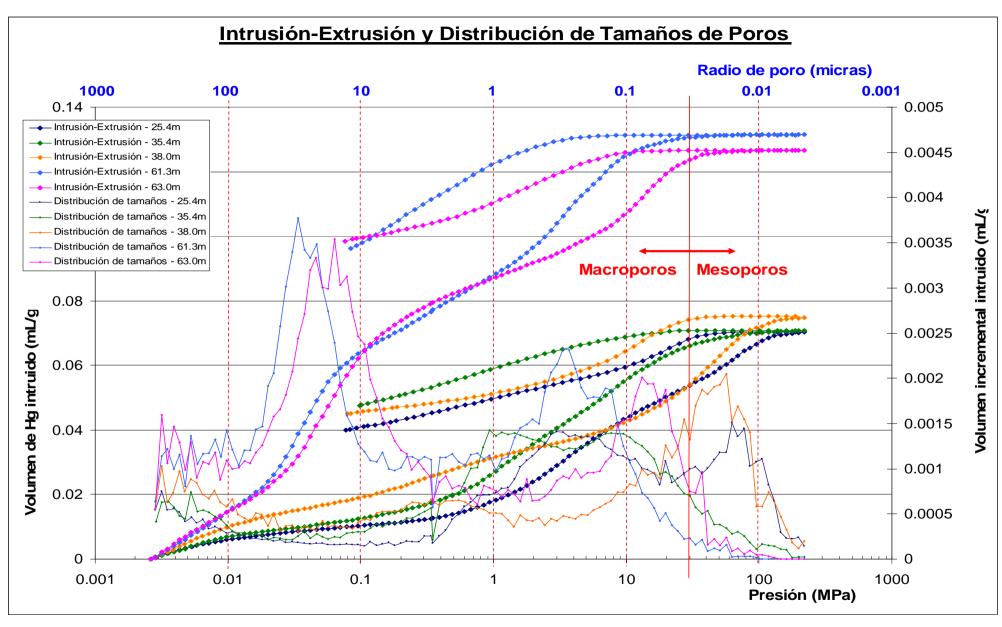


Figura 21.- Doble gráfica de las curvas de Intrusión-Extrusión (ejes inferior e izquierdo) y curvas de distribución de tamaños de poros (ejes superior y derecho) para cada muestra. Los ejes superior e inferior tienen su correspondencia basada en la ecuación de Washburn (1921).

Se han representado los valores medios de las seis medidas realizadas a cada muestra (véase Tabla 2).

6.- MODELIZACIÓN: CÓDIGO DE MODELIZACIÓN PoreCor

Los modelos que se utilizaban hasta hace unos años para la interpretación de las curvas de porosimetría de mercurio eran demasiado simplificados como para poder obtener resultados realistas sobre la estructura de los materiales, sus poros y sus conexiones entre poros. En la actualidad PoreCor¹ genera modelos más realistas, que además ya han sido probados y utilizados por diversos autores para modelar una variedad de materiales tales como suelos, rocas, membranas, papel etc., (Ridgway et al., 2002; Johnson et al., 2003; Schoelkopf et al., 2003; Laudone et al., 2005 y 2006; Bodurtha et al., 2005; Matthews, el al., 1993 y 2006). PoreCor se ha utilizado también como una herramienta de predicción de la absorción en materiales (Ridgway y Gane, 2002) y en este trabajo se pretende utilizar como herramienta de comparación entre la microestructura de una roca arenisca pre y postinyección de CO2. Esta comparación tiene por objetivo final el estudio de la influencia de la microestructura en los mecanismos de atrapamiento de CO2.

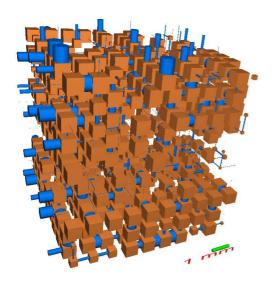


Figura 22.- Estructura de poros y gargantas en la celda unitaria generada en PoreCor. Los poros (en naranja) se sitúan en cada uno de los 1000 nodos de la celda unitaria y éstos están conectados por poros menores, cilíndricos (en azul) que representan las conexiones entre poros o gargantas.

PoreCor representa el espacio poroso de un material, como una serie de celdas unidad. idénticas interconectadas. Cada celda unidad presenta una disposición de 1000 nodos, distribuidos de forma regular en un espacio cúbico cartesiano. Los poros, que se representan como cubos, se disponen con su centro en cada uno de los nodos y están conectados unos a mediante otros pequeños poros cilíndricos orientados en las direcciones cartesianas. Estos poros cilíndricos más finos los denominamos gargantas o accesos de poros. En la figura 22 se muestra una celda unidad generada en PoreCor.

La primera y mayor ventaja de este modelo es que permite diferenciar poros y conexiones entre poros (poros y accesos o gargantas), siendo estas últimas de dimensiones menores, por lo que es posible simular una estructura de poros de gran tamaño rodeados de conexiones estrechas. Este tipo de

poros "en cuello de botella" son muy comunes en materiales geológicos, y solo serán penetrados por el mercurio cuando la presión aplicada supere la

_

¹ PoreCor es un software de modelización de la estructura de materiales a partir de las curvas de porosimetría por inyección de Hg, desarrollado por el "Environmental and Fluid Modelling Group " de la Universidad de Plymouth en Inglaterra.

correspondiente a la necesaria para intruir el tamaño de la conexión o de la garganta.

La estructura resultante de PoreCor sigue sin ser realista del todo, porque los poros en la realidad no son cúbicos, ni las conexiones entre poros son cilíndricas, pero al menos es un modelo considerablemente más complejo y real que los utilizados hasta el momento. Además, y a diferencia del resto, proporciona parámetros que describen la red porosa, su conectividad y tortuosidad, así como sus propiedades hidráulicas.

El ajuste a la porosidad experimental se realiza alterando el espaciado entre los nodos, alterando las longitudes de las gargantas, lo que produce una aproximación o distanciamiento entre poros, variando el tamaño de los poros y/o el radio de los cilindros que representan las gargantas.

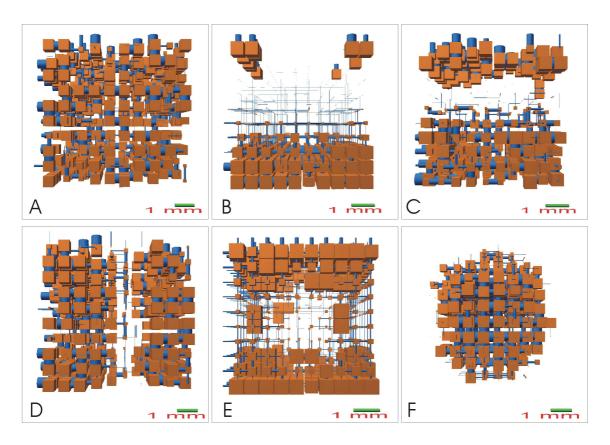


Figura 23.- Tipos de estructuras generadas en PoreCor (A) al azar (random) (B) bandeada horizontal con poros que varían de finos a gruesos en la vertical (C) bandeada horizontal con poros variando de gruesos a finos hacia el centro (D) bandeada vertical (E) radial con variación de gruesos a finos en el interior (F) radial con variación de finos en el exterior a gruesos en el interior. Para este ejemplo todos los modelos excepto la estructura random presentan niveles de correlación superiores a 0.6.

PoreCor genera varios tipos de estructuras, que hemos resumido en la *figura* 23 y que elegimos, antes de iniciar el proceso de ajuste, en función de de nuestro material y de las observaciones geológicas asociadas a este material. Estas estructuras son: random (*Figura 23A*) que representa una estructura totalmente aleatoria, bandeada horizontal con disposición de poros que varían

de finos a gruesos en la vertical (*Figura 23B*) o con poros variando de gruesos a finos hacia el centro (*Figura 23C*) o bandeada vertical (*Figura 23D*) o finalmente una estructura radial con dos variaciones de gruesos a finos en el interior (*Figura 23E*) o de finos a gruesos en el interior (*Figura 23F*). El modelo resultante se podrá ajustar a la estructura elegida con un coeficiente de correlación variable (podemos también fijarlo) que será tanto más pequeño cuanto más aleatoria (o random) sea el modelo resultante. Los modelos que se presentan en la *figura 23* tienen, excepto el random, coeficientes de correlación altos, superiores a 0.6, para mostrar con mayor nitidez el tipo de estructura generada.

La elección del tipo de estructura que se aplicará en la modelización así como la permisividad en el coeficiente de correlación del modelo resultante con la estructura elegida, es una de las primeras decisiones a tomar. Hay que señalar que las estructuras radiales en materiales geológicos son poco frecuentes, por otra parte la diferenciación entre las estructuras bandeadas verticales y horizontales solo tendrán importancia en el caso de tratar con muestras de roca orientadas en el espacio. En una muestra no orientada se ajustará igualmente un modelo bandeado horizontal o vertical. Tradicionalmente se reservan los bandeados horizontales para materiales geológicos, para rocas tipo arcillas o arenas granoseleccionadas y los bandeados verticales para suelos o materiales tratados en edafología por el efecto generador de porosidad que producen las raíces en el suelo. Una estructura muy común en rocas es la random, o bien alguno de los tipos de estructura que ofrece PoreCor pero con clara tendencia random, es decir con coeficientes de correlación muy bajos.

Una vez elegida el tipo de estructura y la permisividad en el ajuste, se simula la porosidad obtenida experimentalmente mediante intrusión de mercurio en la celda unitaria. En esta celda unitaria los poros están numerados de izquierda a derecha, de delante a atrás, y de abajo a arriba (*Figura 24*), en ella para la simulación de los parámetros hidráulicos se considera que todos los fluidos

penetran de arriba hacia abajo, en sentido vertical.

Los parámetros que utiliza PoreCor para la modelización son los siguientes:

Pore coordination number: Es el número de conexiones que tiene un poro con los poros adyacentes (Figura 24). Hay un número de coordinación para cada poro y puede variar entre 0 y 6, cero sería para un poro aislado mientras que seis indicaría poro un cúbico comunicado todas en sus decir con caras, es una garganta en cada una de sus caras.

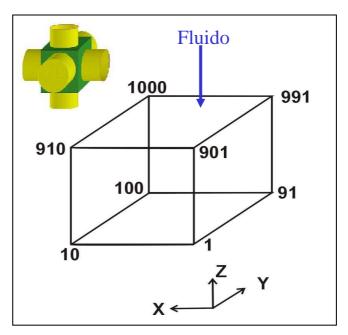


Figura 24.- Conexiones y numeración de poros en la celda unitaria.

Derivado de este número de coordinación se define la <u>Conectividad</u> como el promedio de los números de coordinación de todos los poros de la celda unidad, estará comprendido entre cero, que representaría una celda unidad con todos los poros aislados, y 6, que representaría una porosidad totalmente conectada en todas las direcciones del espacio, en este caso cada poro cúbico tendría cada una de sus seis caras conectadas a otro poro adyacente a través de una garganta. Como PoreCor modeliza la porosidad conectada e intruida por mercurio, trabaja con una estructura porosa conectada, con una conectividad >2.1.

<u>Throat Skew</u>, es el sesgo o la asimetría en la distribución de tamaños de poros que describe la cantidad o proporción entre gargantas y poros. El Throat Skew fuerza el sesgo de la distribución hacia tamaños más pequeños si es negativo, o hacia tamaños más grandes si es positivo.

<u>Pore skew</u>, es un factor de escala que multiplica a todos los tamaños de poro. El rango en el que puede moverse este parámetro es: $1 \le Pore Skew \le dmáx/dmin$, donde el dmax y dmin son los diámetros máximo y mínimo de poro detectados en la experimentación.

6.1.- Optimización Del Modelo: Modelo Híbrido Recocido Simulado- Simplex

Existe una inmensa bibliografía referente a la optimización de funciones a partir de diferentes algoritmos. Como método de optimización local destaca el método propuesto por Nelder y Mead (1965), el método Simplex, de concepción puramente geométrica, fácil de aplicar y muy intuitivo. Como método de optimización global uno de los más conocidos es el Recocido Simulado, denominado en la literatura Simulated Annealing (SA), de naturaleza estocástica que imita el proceso natural del recocido de un sólido en busca del estado de mínima energía correspondiente al equilibrio térmico. Este algoritmo nace del propuesto por Metropolis y Hastings a partir del método de Monte Carlo y publicado por Metropolis et al. (1953) y simula la evolución de un sólido en un baño de calor, a una temperatura específica, a través de una caminata estocástica entre configuraciones de átomos.

En problemas de optimización con múltiples variables, soluciones locales, discontinuidades y otras múltiples limitaciones que complican la obtención de una solución global, o incluso es complicado discernir la región que contiene a una solución aceptable, los métodos de optimización local combinados con métodos heurísticos de naturaleza global mejoran el rendimiento (Pérez López, 2005). De esta forma se combina el potencial que tienen los métodos estocásticos para explorar el espacio de soluciones y acercarse a la región que contiene a la solución global, con la rapidez de convergencia del método de optimización local.

En el caso de combinar una técnica global con el método de Nelder Mead, se comprobó que el rendimiento en términos de coste computacional experimenta una mejoría significativa (Pérez López y Basterrechea, 2004). Básicamente, el método global se deja evolucionar hasta que se alcanza una solución que, o

bien converge muy lentamente, o ya está suficientemente depurada, y posteriormente se ejecuta el optimizador local.

6.1.1.- Recocido Simulado

Como hemos comentado el Simulated Annealing es un método de optimización global de naturaleza estocástica que imita el proceso natural del recocido de un sólido en busca del estado de mínima energía correspondiente al equilibrio térmico. Es un Algoritmo de Aproximación para la resolución de problemas de alta complejidad en el campo de la Combinatoria. El sistema pasa de una configuración a otra siempre que no exista gasto energético y este paso de una configuración a otra se realiza hasta el equilibrio térmico. Imita el proceso de enfriamiento de un material fundido cuando se le baja la temperatura muy lentamente y sus partículas se agrupan en un arreglo donde la energía interna del sistema es mínima.

Kirkpatrick et al., (1983) proponen un método que básicamente conjuga una búsqueda aleatoria, que permite los movimientos en cualquier dirección durante las etapas iniciales, con una especie de descenso por gradiente en las últimas iteraciones, cuando la temperatura ya es muy baja y se acerca al valor nulo.

x_2 x_3 x_1

Figura 25.- 4-Simplex en un espacio 3D

6.1.2.- Algoritmo Simplex

El Algoritmo Nelder-Mead o Algoritmo de búsqueda Simplex, originalmente publicado por Nelder y Mead en 1965, es uno de los algoritmos mejor conocidos

para minimizar una función en un espacio multidimensional sin restricciones. El método utiliza el movimiento de un Simplex que es una geometría de N+1 vértices en N dimensiones (*Figura 25*). Este algoritmo es muy adecuado para

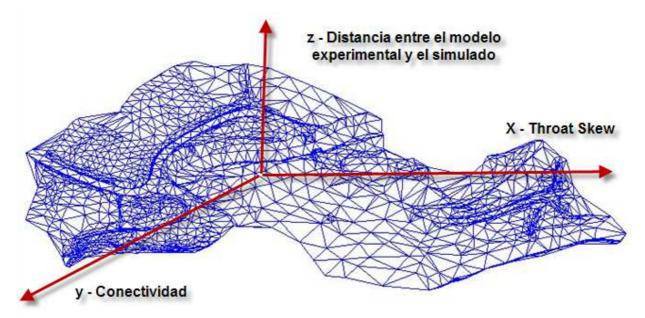


Figura 26.- Representación gráfica del movimiento de un 4-Simplex, en un espacio tridimensional X, Y,Z.

estimar parámetros en problemas estadísticos donde los valores de la función pueden ser variables y en algunos casos inciertos. Dependiendo de la naturaleza del problema, este método puede ser capaz de llegar a encontrar una solución óptima en un espacio con múltiples soluciones locales (*Figura 26*). Frente a los métodos basados en gradiente, mucho más complicados y dependientes del punto de arranque, el método basado en Simplex ofrece una visión mucho más intuitiva del problema y de la optimización en sí.

En la modelización en PoreCor, el espacio tridimensional que recorre el simplex (*Figura 26*) está definido por los parámetros Throat Skew (X), Conectividad (Y) y la distancia entre el modelo experimental y simulado (Z), es el grado de ajuste entre el modelo calculado y la experimentación.

Simplex realiza una serie de pasos que pueden consistir alternativamente en una de las cuatro siguientes maniobras (*Figura 27*): reflexión, expansión, contracción y encogimiento. El objetivo de estos movimientos es buscar el mínimo global de la superficie que define la distancia entre los datos experimentales y el modelo matemático (Z – *Figura 26*). El algoritmo calcula la Z para cada vértice y cada vez que encuentra un punto mejor (más bajo), sustituye uno de los vértices del triángulo inicial, el de valor más alto.

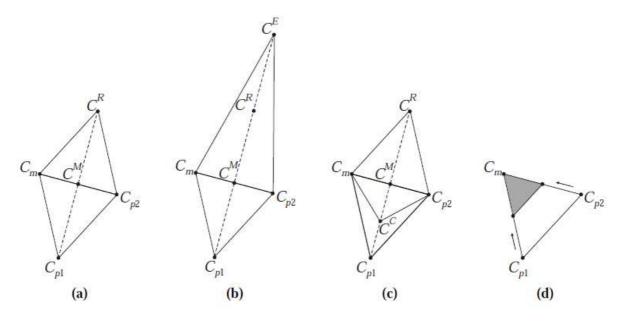


Figura 27 .- Evolución del símplex. (a) Reflexión. (b) Expansión. (c) Contracción. (d) Encogimiento. Tomado de Pérez López, (2005).

Estos movimientos se ejecutan en una secuencia lógica hasta que el Simplex converge en una solución satisfactoria o hasta donde defina el usuario. La prueba de terminación a menudo se compone de tres partes diferentes, (1) si el valor que buscamos es suficientemente pequeño, (2) si los valores de la función están muy próximos en sucesivas iteraciones o (3) si se da por fallido cuando el número de iteraciones supera el prescrito por nosotros mismos. El algoritmo termina tan pronto como se produce una de las tres opciones.

6.2.- Resultados de la Modelización

La modelización del sistema de poros tal y como se ha descrito en este capítulo, utilizando el código de modelización PoreCor, se ha realizado en cada una de las 30 muestras medidas mediante la técnica de inyección de mercurio. De aquí que la presentación de resultados no sea fácil y se haya optado por mostrarlos en un anexo independiente (Anexo 2). En este apartado mostramos solo los resultados de una de las muestras (*Figura 28* – Muestra 35.4 (6)) para que sirva como ejemplo del trabajo ejecutado, y un resumen tabulado de los resultados obtenidos en las 30 muestras modelizadas (*Tabla 3*).

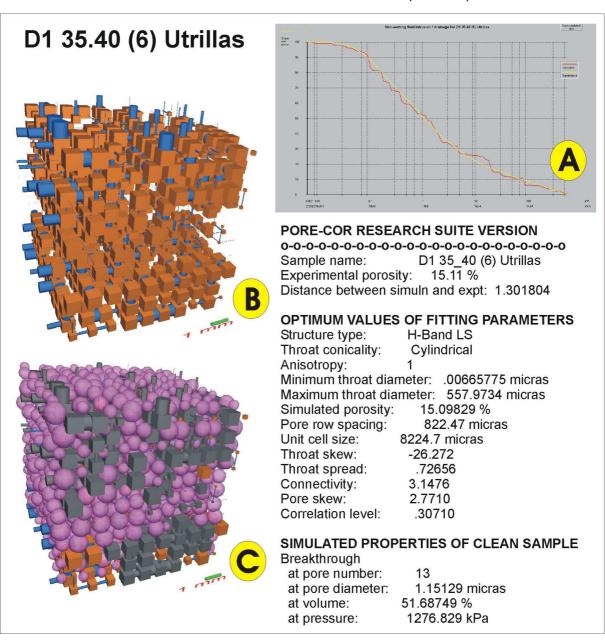


Figura 28.- Ejemplo de modelización de la red de poros en la muestra 35.4(6). Explicación en el texto.

En la figura 28 observamos de forma esquemática la modelización de una de las 30 muestras tratadas. En la figura 28A se refleja el ajuste conseguido entre

la experimentación real (línea amarilla) y el modelo propuesto (línea roja). En este ejemplo se modeliza una muestra con una porosidad experimental de 15.11%, consiguiéndose una porosidad simulada del 15.098% y una distancia entre los modelos simulado y experimental (Z en figura 26) de 1.30, lo que indica un buen ajuste. La figura 28B representa la red de poros y gargantas. Los poros se simulan, como ya se ha indicado en párrafos anteriores, como cubos y están representados en color naranja, y las gargantas o accesos de poros, se han representado como cilindros azules. Los diámetros investigados, tanto de poros como de gargantas abarcan desde 0.0066 a 557.97 um. El espaciado entre las filas y columnas de poros y gargantas en este caso, es 822.47 micras por lo que la celda unidad mide 8224.7 micras (8.2mm). La distribución de gargantas tiene un sesgo negativo de -26.27, mientras que la distribución de poros presenta un sesgo de 2.77, que indica una distribución normal, no sesgada, ni asimétrica. La conectividad del sistema es de 3.14, que corresponde a una conectividad media, tres de las seis caras del cubo, están conectadas a otros poros a través de gargantas. El nivel de correlación del modelo propuesto a un tipo de estructura con un cierto bandeado en la distribución de poros es 0.307. Es un nivel de correlación relativamente bajo, lo que indica una clara tendencia a la distribución tipo ramdom.

La *Figura 28C* representa la misma red de poros, a la que se le han añadido las partículas sólidas, modelizadas como esferas (moradas). Se ha simulado la parte del espacio de poros que se quedaría intruida por Hg a diferentes presiones y bajo una presión de confinamiento de 7380 kPa, que es la presión a partir de la cual el CO2 se encontraría en estado supercrítico, bajo una temperatura de 31.1°C (*Figura 29*). Hay que hacer notar que bajo una presión de confinamiento próxima a la presión "crítica" del CO2, una importante parte de poros quedaría sin intruir por el mercurio.

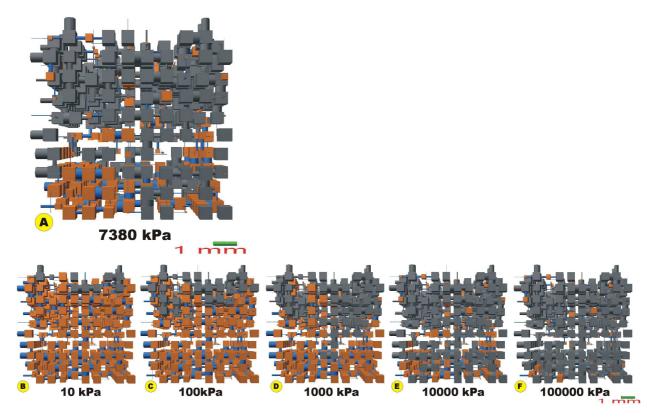


Figura 29.- Espacio de poros intruido por Hg bajo una presión de confinamiento de 7380 kPa (A), y bajo diferentes presiones entre 10 y 100000 kPa (B a F)

En este mismo modelo se ha estudiado en qué condiciones se produce la percolación (breakthrougth) es decir cuando el fluido, y en que condiciones, ha atravesado completamente la muestra desde la cara superior a la inferior de la celda unitaria. Los resultados (poros y gargantas grises en *Figura 28C*) muestran que el fluido ha salido por la cara inferior, en concreto por el poro numero 13 (breakthrough al pore number), que tiene un diámetro de 1.15μm, y esta percolación se produce cuando se ha inyectado un 51.68% del volumen de Hg que cabe en la muestra, es decir es necesario inyectar algo más de la mitad de Hg en la muestra para que se produzca percolación. Este es un dato muy interesante porque da una idea del porcentaje de poros ocupados por el fluido (en este caso Hg) en el momento en que este fluido atraviesa completamente la muestra. La presión a la cual se produce este efecto de percolación es para la muestra 35.4(6) de 1276.8 kPa, muy por debajo de los 7380 kPa que indican el punto de criticidad del CO2 a 31.1°C.

Después de esta breve interpretación para la muestra 35.4(6) a modo de ejemplo, reflejamos en la *tabla 3*, los resultados de las 30 muestras modelizadas que junto con los datos del Anexo 2 constituyen el trabajo completo de modelización de las muestras pre-inyectadas y deben constituir el patrón con el cual comparar la modelización que se realice en la muestra después de la inyección de CO2.

Nombre MUESTRA	25.4(1)	25.4(2)	25.4(3)	25.4(4)	25.4(5)	25.4(6)
Porosidad Experimental (%)	17.36	11.45	13.50	13.37	15.29	15.32
Porosidad Simulada (%)	17.34	11.44	13.49	13.35	15.28	15.31
Distancia entre modelos Exp-Sim	1.57	1.49	1.60	1.90	1.69	1.55
Tipo de Estructura	H-band-LS	H-band-LS	H-band-LS	H-band-LS	H-band-LS	H-band-LS
Geometría de gargantas	Cilíndrica	Cilíndrica	Cilíndrica	Cilíndrica	Cilíndrica	Cilíndrica
Anisotropía	1	1	1	1	1	1
Diámetro de garganta mínimo (μm)	0.007	0.007	0.007	0.007	0.007	0.007
Diámetro de garganta máximo (μm)	558	558	560	559	555	556
Espaciado de poros (μm)	804.73	957.38	978.28	893.67	751.21	936.10
Tamaño Celda Unidad (μm)	8047.30	9573.80	9782.80	8936.7	7512.10	9361.00
Throat Skew	-42.62	-17.78	-49.99	-30.11	-41.42	-46.38
Throat Spread	0.86	0.93	1.00	0.94	0.94	0.98
Conectividad	3.30	3.07	3.17	3.23	3.27	3.21
Pore Skew	1.97	1.72	3.80	1.48	1.01	4.54
Nivel de Correlación	0.15	0.08	0.00	0.09	0.17	0.06
Percolación en el poro número	19	56	72	85	83	94
Percolación a un diámetro de poro (μm)	0.73	0.41	0.15	1.15	0.13	0.52
Percolación a un vol. intruido de (%)	37.42	41.94	53.27	33.47	56.59	35.87
Percolación a una presión (kPa)	2017.07	3577.76	10018.62	1274.86	11255.64	2849.32

Tabla 3 (continua)

Nombre MUESTRA	35.4(1)	35.4(2)	35.4(3)	35.4(4)	35.4(5)	35.4(6)
Porosidad Experimental (%)	15.89	13.34	15.28	13.39	14.21	15.11
Porosidad Simulada (%)	15.88	13.33	15.27	13.38	14.20	15.10
Distancia entre modelos Exp-Sim	1.52	1.33	1.24	1.38	1.25	1.30
Tipo de Estructura	H-band-LS	H-band-LS	H-band-LS	H-band-LS	H-band-LS	H-band-LS
Geometría de gargantas	Cilíndrica	Cilíndrica	Cilíndrica	Cilíndrica	Cilíndrica	Cilíndrica
Anisotropía	1	1	1	1	1	1
Diámetro de garganta mínimo (μm)	0.007	0.007	0.007	0.007	0.007	0.007
Diámetro de garganta máximo (μm)	558	558	557	555	554	558
Espaciado de poros (μm)	923.47	903.48	929.48	958.66	954.22	822.47
Tamaño Celda Unidad (μm)	9234.70	9034.80	9294.80	9586.60	9542.20	8224.70
Throat Skew	-8.00	-5.70	-29.44	-29.34	-1.01	-26.27
Throat Spread	0.94	0.96	0.94	0.98	0.95	0.73
Conectividad	3.42	3.41	3.41	3.41	3.44	3.14
Pore Skew	3.61	1.36	3.55	2.40	3.32	2.77
Nivel de Correlación	0.08	0.06	0.09	0.09	0.10	0.31
Percolación en el poro número	8	22	22	22	8	13
Percolación a un diámetro de poro (μm)	1.62	1.62	1.45	1.29	1.28	1.15
Percolación a un vol. intruido de (%)	36.27	37.66	42.96	41.61	36.99	51.69
Percolación a una presión (kPa)	905.55	905.19	1016.50	1141.23	1142.70	1276.83

Tabla 3 (cont)

Nombre MUESTRA	38.0(1)	38.0(2)	38.0(3)	38.0(4)	38.0(5)	38.0(6)
Porosidad Experimental (%)	11.26	11.44	21.37	17.20	13.33	15.32
Porosidad Simulada (%)	11.25	11.43	21.35	17.18	13.32	15.31
Distancia entre modelos Exp-Sim	1.89	1.35	1.74	2.02	1.24	1.44
Tipo de Estructura	H-band-LS	H-band-LS	H-band-LS	H-band-LS	H-band-LS	H-band-LS
Geometría de gargantas	Cilíndrica	Cilíndrica	Cilíndrica	Cilíndrica	Cilíndrica	Cilíndrica
Anisotropía	1	1	1	1	1	1
Diámetro de garganta mínimo (μm)	0.007	0.007	0.007	0.007	0.007	0.007
Diámetro de garganta máximo (µm)	563	565	557	559	560	555
Espaciado de poros (μm)	944.04	849.52	856.61	854.34	949.27	783.77
Tamaño Celda Unidad (μm)	9440.40	8495.20	8566.10	8543.40	9492.70	7837.70
Throat Skew	-37.67	-32.67	-4.93	-49.95	-11.14	-39.37
Throat Spread	0.91	0.84	0.98	0.89	0.98	0.79
Conectividad	2.94	3.14	4.03	3.26	3.17	3.48
Pore Skew	2.14	1.22	4.77	1.99	2.80	1.89
Nivel de Correlación	0.26	0.23	0.27	0.11	0.13	0.31
Percolación en el poro número	4	79	23	82	44	73
Percolación a un diámetro de poro (μm)	0.08	0.15	0.41	0.26	0.07	0.13
Percolación a un vol. intruido de (%)	55.72	56.95	64.22	49.33	53.36	61.90
Percolación a una presión (kPa)	17743.00	9996.53	3579.51	5651.16	19917.84	11263.27

Tabla 3 (cont)

Nombre MUESTRA	61.3(1)	61.3(2)	61.3(3)	61.3(4)	61.3(5)	61.3(6)
Porosidad Experimental (%)	23.50	25.50	28.81	24.81	20.77	25.49
Porosidad Simulada (%)	23.48	25.49	28.79	24.79	20.76	25.48
Distancia entre modelos Exp-Sim	1.17	1.34	1.41	1.59	1.64	1.26
Tipo de Estructura	H-band-LS	H-band-LS	H-band-LS	H-band-LS	H-band-LS	H-band-LS
Geometría de gargantas	Cilíndrica	Cilíndrica	Cilíndrica	Cilíndrica	Cilíndrica	Cilíndrica
Anisotropía	1	1	1	1	1	1
Diámetro de garganta mínimo (μm)	0.007	0.007	0.007	0.007	0.007	0.007
Diámetro de garganta máximo (μm)	5560	558	558	559	557	556
Espaciado de poros (μm)	712.72	807.66	759.91	780.02	710.63	642.73
Tamaño Celda Unidad (μm)	7127.20	8076.60	7599.10	7800.20	7106.30	6427.30
Throat Skew	-2.60	-12.91	-9.50	-1.51	-14.21	-25.58
Throat Spread	0.62	0.97	0.91	0.81	0.68	0.72
Conectividad	3.39	4.40	4.55	4.23	3.08	3.58
Pore Skew	4.56	2.50	2.57	2.76	2.42	1.58
Nivel de Correlación	0.35	0.10	0.18	0.19	0.18	0.24
Percolación en el poro número	14	47	39	61	79	4
Percolación a un diámetro de poro (μm)	1.62	17.97	28.44	5.72	0.72	1.29
Percolación a un vol. intruido de (%)	61.71	54.42	52.69	66.08	65.17	65.86
Percolación a una presión (kPa)	906.83	81.75	51.65	256.61	2020.03	1139.90

Tabla 3 (cont)

Nombre MUESTRA	63.0(1)	63.0(2)	63.0(3)	63.0(4)	63.0(5)	63.0(6)
Porosidad Experimental (%)	25.00	24.42	24.93	23.78	26.40	22.50
Porosidad Simulada (%)	24.98	24.40	24.91	22.77	26.38	22.48
Distancia entre modelos Exp-Sim	1.55	1.75	1.45	1.59	1.20	1.66
Tipo de Estructura	H-band-LS	H-band-LS	H-band-LS	H-band-LS	H-band-LS	H-band-LS
Geometría de gargantas	Cilíndrica	Cilíndrica	Cilíndrica	Cilíndrica	Cilíndrica	Cilíndrica
Anisotropía	1	1	1	1	1	1
Diámetro de garganta mínimo (μm)	0.007	0.007	0.007	0.007	0.007	0.007
Diámetro de garganta máximo (μm)	564	564	563	555	554	555
Espaciado de poros (μm)	784.41	701.61	706.70	713.75	704.65	799.83
Tamaño Celda Unidad (μm)	7844.10	7016.10	7067.00	7137.50	7046.50	7998.30
Throat Skew	0.71	22.25	3.46	0.05	4.09	-0.90
Throat Spread	0.84	0.72	0.81	0.80	0.77	0.79
Conectividad	4.05	3.75	3.80	3.80	3.86	3.79
Pore Skew	3.39	1.99	1.54	1.61	1.96	3.95
Nivel de Correlación	0.27	0.36	0.26	0.29	0.30	0.26
Percolación en el poro número	11	21	34	34	45	34
Percolación a un diámetro de poro (μm)	11.44	3.24	9.09	10.11	2.86	10.11
Percolación a un vol. intruido de (%)	60.45	63.56	59.37	59.34	62.21	58.52
Percolación a una presión (kPa)	128.39	453.02	161.61	145.40	512.49	145.36

Tabla 3 .-. Resultados de la modelización del sistema poroso, a partir de los resultados de porosimetría por inyección de Hg, mediante la utilización del código Core Por.

REFERENCIAS

- Aguilar, M.J; Ramírez del Pozo, J; Riba, O. (1971): Algunas precisiones sobre la sedimentación y paleontología del Cretácico inferior en la zona de Utrillas-Villarroya de los Pinares. Estudios Geológicos, 27: 497-512.
- Alonso, A; Floquet M; Mas, J. R.; Meléndez, A. (1993): Late Cretaceous Plattorms: Origin and evolution, Iberian Range, Spain. En: Cretaceous Carbonate Platforms, (J.A.T. Simo, R.W. Scott; J.P. Masse, Eds.). American Association of Petroleum Geologists A.A.P.G; Spec. Vol; 56, 297-313.
- Arias, C. (1978): Estratigrafía y paleogeografía del Jurásico superior y Cretácico inferior del nordeste de la provincia de Albacete. Seminarios de Estratigrafía, Serie Monografías, 3, 299 p.
- Bodurtha, P; Matthews, G.P; Kettle, J.P; Roy, I.M; (2005): Influence of anisotropy on the dynamic wetting and permeation of paper coatings. Journal of Colloid and Interface Science 283, 171–189.
- Boucher, E.A. (1976): Porous materials: Structure, Properties and Capillary Phenomena. Journal of Materials Science, Vol. 11, pp. 1734-1750.
- Carenas, B. (1987): El Cretácico medio de la región de Liria-Ademuz (Valencia). Tesis doctoral, Univ. Complutense de Madrid, 868 p.
- Choquette, P.W.; Pray, L.C. (1970): Geologic nomenclature and classification of porosity in sedimentary carbonates. The American Association of Petroleum Geologist Bulletin, Vol. 54, pp.207-250.
- Class, H. (2008): Models for Non-Isothermal Compositional Gas-Liquid Flow and Transport in Porous Media. Habilitation, Institut f ur Wasserbau, Universit at Stuttgart, Germany.
- Ennis-King, J. and Paterson, L. (2001): Reservoir engineering issues in the geological disposal of carbon dioxide. In: D.J. Williams, R.A. Durie, P. McMullan, C.A.J. Paulson & A.Y. Smith (Eds.) Greenhouse Gas Control Technologies: Proceedings of the Fifth International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies, CSIRO Publishing, Cairns, Australia, 13-16 August 2000, 290-295.
- Fallot, P.; Bataller, J.R. (1927): Sur l'allure d'ensamble et sur l'age des plissements dans les montagnes du bas Aragón et du Maestrazgo. Comptes Rendus de l'Académie des Sciences, 182: 398-400.
- Flett, M; R. Gurton, and I. Taggart (2004): The function of gas—water relative permeability hysteresis in the sequestration of carbon dioxide in saline formations, SPE Pap. 88485-MS, Soc. of Pet. Eng; Richardson, Tex.
- Flett, M; Gurton, R; Taggart, I. (2005): The function of gas-water relative permeability hysteresis in the sequestration of carbon dioxide in saline formations. Society of Petroleum Engineers SPE 88485-MS.
- Floquet, M; Alonso, A.; Meléndez, A. (1982): Cameros-Castilla. El Cretácico superior. En: El Cretácico de España (A. García, Ed.). Univ. Complutense de Madrid, 387-456
- García, A; Mas, J.R; Arias, C; Vilas, L; Alonso, A.; Rincón, R. (1978): Evolution sedimentaire des facies terrigenes mixtes et carbonates de l'Albien Superieur–Cenomanien dans la region de Cuenca–Almansa. Cahiers de Micropaléontologie, 4: 11-19.
- García, A; Segura, M; Calonge, A.; Carenas, B. (1989): Unidades estratigráficas para la organización de la sucesión sedimentaria de la Plataforma del Albiense-Cenomaniense de la Cordillera Ibérica. En: División de unidades estratigráficas en el análisis de cuencas (J. A. Vera, Ed.).Revista de la Sociedad Geológica de España, 2 (3-4):303-333.
- García-Hidalgo, J.F; Segura, M.; García, A. (1997): El Cretácico del borde septentrional de la Rama Castellana de la Cordillera Ibérica. Revista de la Sociedad Geológica de España, 10: 39-53.

- García-Hidalgo, J.F; Segura, M; Ruiz, G.; García, A. (1998): Progradational structures in the upper Cretaceous of Alhama de Aragón área, Aragonian Iberian Ranges, Spain. 15 th International Sedimentology Congress, Abstracts: 365-367.
- García-Hidalgo, J.F; Gil, J.; Segura, M. (2001): Sedimentología de la sucesión cretácica basal en el borde sur del Sistema Central (Madrid). Geotemas, 3, 197-200
- García-Hidalgo, J.F; Gil, J.; Segura, M. (2003): Sedimentología de los términos basales de la sucesión cretácica en el borde sur del Sistema Central. Journal of Iberian Geology, 29: 57-72.
- Gil, J. (2002): Estratigrafía de alta resolución en el Turoniense Superior-Coniaciense Inferior de la Cordillera Ibérica Septentrional. Tesis doctoral, Univ. Complutense de Madrid, 218 p.
- Gil, J; Carenas, B; Segura, M, García-Hidalgo, J.F; García, A. (2004): Revisión y correlación de las unidades litoestratigráficas del Cretácico Superior en la región central y oriental de España. Revista de la Sociedad Geológica de España, 17: 249-266.
- Gregg S. J. and Sing K. S. (1982): Adsorption, Surface Area and Porosity. Academic Press.
- Hovorka SD, Benson SM, Doughty C, Friefeld BM, Sakurai S, Daley TM (2006): Measuring permanence of CO2 storage in saline formations: the Frio experiment. Environ Geosci 13:1–17.
- IGME (2010): Selección y caracterización de áreas de estructuras geológicas favorables para el almacenamiento geológico de CO2 en España. Informe confidencial. Código Dto.: 63.981.
- IPCC (2005): Carbon Dioxide Capture and Storage. Bert Metz, Ogunlade Davidson, Heleen de Coninck, Manuela Loos and Leo Meyer (Eds.) Cambridge University Press, UK. pp 431. IPCC, Geneva, Switzerland. Pp 53.
- ISO 15901-1 (2005): Pore size distribution and porosity of solid materials by mercury porosimetry and gas adsorption Part 1: Mercury porosimetry.
- Johnson, A; Roy, I.M; Matthews, G.P; Patel, D. (2003): An improved simulation of void structure water retention and hydraulic conductivity in soil, using the Pore-Cor three-dimensional network. European Journal of Soil Science 54, 477–489.
- Kaldi, J.G. & Gibson-Poole, C.M. (2008): Storage Capacity Estimation, Site Selection and Characterisation for CO2 Storage Projects, CO2CRC Report №: RPT08-1001.
- Katz, A.J.; Thompson, A.H. (1986): A quantitative prediction of permeability in porous rocks. Phys. Rev. B, Vol. 34 (11), pp. 8179-8181
- Katz, A.J.; Thompson, A.H. (1987): Prediction of rock electrical conductivity from mercury injection measurements. Journal of Geophysical research, Vol 92, No B1, pages 599-607
- Kirkpatrick,S; Gelatt,D; Vecchi,M.P. (1983): Optimization by simulated annealing. Science, Vol. 220, No. 4598, May 1983, pp. 671-680.
- Kobus, H; Barczewski, B; Koschitzky, H. (1996): Groundwater and Subsurface Remediation. Springer, Berlin.
- Kopp, A; Class, H; Helmig, R; (2009a): Investigations on CO2 storage capacity in saline aquifers Part 1: Dimensional analysis of ow processes and reservoir characteristics. International Journal of Greenhouse Gas Control, 3(3), 263{276.
- Kopp, A; Class, H; Helmig, R; (2009b): Investigations on CO2 storage capacity in saline aquifers Part 2: Estimation of storage capacity coe_cients. International Journal of Greenhouse Gas Control, 3(3), 277{287.
- Laudone, G.M; Matthews, G.P; Gane, P.A.C; Ridgway, C.J; Schoelkopf, J; (2005): Estimation of the effective particle sizes within a paper coating layer using a void network model. Chemical Engineering Science 60, 6795–6802.
- Laudone, G.M; Matthews, G.P; Gane, P.A.C; (2006). Modelling the shrinkage in pigmented coatings during drying: a stick-slip mechanism. Journal of Colloid and Interface Science 304, 180–190.

- Martín, L; Leyva, F.; Arteaga, R. (1986): Síntesis geológico-minera de las cuencas lignitíferas de Oliete-Ariño, Utrillas Aliaga y Castellote. IGME, Madrid, 231 p.
- Matthews, G.P; Moss, A.K; Spearing, M.C. and Voland, F. (1993): Network calculation of mercury intrusion and absolute permeability in sandstone and other porous media. Powder technology, Vol. 76, pp. 95-107.
- Matthews, G.P; Canonville, C.F.; Moss, A.K. (2006): Use of a void network model to correlate porosity, mercury porosimetry, thin section, absolute permeability and NMR relaxation time data for sandstone rocks. Physical review E 73, 031307.
- Metropolis, N; Rosenbluth, A; Rosenbluth, N; Teller, A; Telle, E. (1953): Equation of state calculations by fast computing machines. J. Chem. Phys. 21: 1087-1092
- Nelder, J.A; Mead, R. (1965): A simplex method for function minimization. The Computer Journal, Vol. 7, No. 4, January 1965, pp. 308-313.
- Norma ASTM D 4284-03, (2003): Standard Test Meted for Determining Pore Volume Distribution of Catalysts by Mercury Intrusion Porosimetry.
- Norma ASTM D 4404-84 (1984 reapproved 1992): Standard Test Method for Determination of Pore Volume and Pore Volume Distribution of Soil and Rock by Mercury Intrusion Porosimetry.
- Pardo, G. (1974): Nota previa sobre las características litoestratigráficas de las formaciones «Arenas de Utrillas» y «Lignitos de Escucha». ActaGeológica Hispánica, 27: 497-512.
- Pardo, G. (1979): Estratigrafía y sedimentología de las formaciones detríticas del Cretácico inferior terminal del Bajo Aragón Turolense. Tesis Doctoral, Univ. de Zaragoza, 473 p.
- Pardo, G.; Villena, J. (1977): Estudio sedimentológico de las Arenas de Utrillas, en las Cuencas de Utrillas y Estercuel. En: Comunicaciones del VIII Congreso Nacional de Sedimentología.
- Pardo, G.; Villena, J. (1979): Características sedimentológicas y paleogeográficas de la Fm. Escucha. Cuadernos de Geología Ibérica, 5: 407-418.
- Pardo, G.; Villena, J. (1981): Geología de la Región de Montalbán-Utrillas. En: XV Curso de Geología Práctica de Teruel, 161-194.
- Pardo, G; Ardevol, L.; Villena, J. (1991): Mapa Geológico de España E 1:200.000, hoja nº40 (Daroca). ITGE, Madrid.
- Pérez López, J.R (2005): Contribución a los métodos de optimización basados en procesos naturales y su aplicación a la medida de antenas en campo próximo. Tesis Doctoral, Santander, Octubre de 2005, Univ.Cantabria.
- Pérez López, JR; Basterrechea, J (2004): Aplicación de algoritmos genéticos y recocido simulado a la reconstrucción del diagrama de radiación de antenas, XIX Symposium Nacional de la URSI, Barcelona, Septiembre 2004, Cd-rom.
- Porter, M.L. (1986): Sedimentary record of erg migration. Geology, 14: 497-500.
- Pospech, R.; Schneider, P. (1989): Powder particle sizes from Mercury Porosimetry. Powder Technology Vol. 59: 163
- Querol, X. (1988): Estudio geológico de la Formación lignitos de Escucha en la Cuenca del Maestrazgo, Cordillera Ibérica Oriental. Tesis de Licenciatura. Dto. de G.P.P.G. Univ. De Barcelona, 261 p.
- Querol, X. (1990): Distribución de la materia mineral y azufre en los carbones de la Fm. Escucha. Relación con los factores geológicos, sedimentológicos y diagenéticos. Tesis Doctoral, Univ. de Barcelona, 509 p.
- Ridgway, C.J; Gane, P.A.C; (2002): Dynamic absorption into simulated porous structures. Colloids and Surfaces. A Physicochemical and Engineering Aspects 206, 217–239.
- Ridgway, C.J; Gane, P.A.C; Schoelkopf, J; (2002): Effect of capillary element aspect ratio on the dynamic imbibition within porous networks. Journal of Colloid and Interface Science 252, 373–382.

- Rodríguez-López, J.P. (2008): Sedimentología y evolución del sistema desértico arenoso (erg) desarrollado en el margen occidental del Tethys durante el Cretácico Medio, Cordillera Ibérica. Provincias de Teruel y Zaragoza. Tesis Doctoral, Univ. Complutense de Madrid, 500 p.
- Rodríguez-López, J.P; Meléndez, N; Soria, A.R. (2005): Arquitectura estratigráfica de la Fm. Escucha (Albiense) en el flanco sur del Sinclinal de Cueva Foradada. Subcuenca de Oliete (Teruel), Cuenca Ibérica Central. Geo-temas, 8: 95-98.
- Rodríguez-López, J. P; de Boer, P. L; Meléndez, N; Soria, A. R; Pardo, G. (2006a): Windblown desert sands in coeval shallow marine deposits a key for the recognition of coastal ergs; mid-Cretaceous Iberian Basin, Spain. Terra Nova, 18:314–320.
- Rodríguez-López, J.P; Meléndez, N; Soria, A.R; Liesa, C.L. (2006b): Tectónica extensional sinsedimentaria de la Formación Escucha en el sector meridional de la subcuenca cretácica de Oliete. Revista de la Sociedad Geológica de España, 19: 99-112.
- Rodríguez-López, J.P; Liesa, C.L; Meléndez, N; Soria, A. R. (2007a): Normal fault development in a sedimentary succession with multiple detachment levels: the Lower Cretaceous Oliete sub-basin, Eastern Spain. Basin Research, 19: 409-435.
- Rodríguez-López, J.P; Meléndez, N; Soria, A. R; Liesa, C.L; Van Loon, A.J. (2007b): Lateral variability of ancient seismites related to differences in sedimentary facies (the syn-rift Escucha Formation, mid-Cretaceous, eastern Spain). Sedimentary Geology, 201: 461-484.
- Rodríguez-López, J.P; Meléndez, N; de Boer, P.L; Soria, A.R. (2008a): Aeolian sand-sea development along the mid-Cretaceous western Tethyan margin (Spain); erg sedimentology and paleoclimate implications. Sedimentology, 55: 1253-1292.
- Rodríguez-López, J.P; Meléndez, N; Soria, A.R; de Boer,P.L. (2008b): Una nueva interpretación de las Fms Escuchay Utrillas en su área tipo: sedimentología y evolución de un sistema desértico arenoso (erg) en el margen oriental de Iberia. Geo-Temas, 10: 179-182.
- Rodríguez-López, J.P; Meléndez, N; de Boer, P.L; Soria,A.R. (2009): Sedimentology, stratigraphic architecture and cyclicity of a marine erg-margin system; mid-cretaceous,Spain. 27th International Association of Sedimentologists Regional Meeting, Alghero, Italia.
- Rodríguez-López, J.P; Meléndez, N; Soria, A.R; de Boer, P.L. (2009): Reinterpretación estratigráfica y sedimentológica de las Formaciones Escucha y Utrillas de la Cordillera Ibérica. Revista de la Sociedad Geológica de España, 22(3-4): 163-219.
- Rodríguez-López, J.P; Meléndez, N; de Boer, P.L; Soria, A.R. (2010): The action of wind and water in a mid-Cretaceous subtropical erg-margin system, Spain. Sedimentology, doi: 10.1111/j.1365-3091.2010.01147.x: 1-42.
- Rodríguez-López, J.P; Meléndez, N; de Boer, P.L; Soria, A.R. (2012): Controls on marine–erg margin cycle variability: aeolian–marine interaction in the mid-Cretaceous Iberian Desert System, Spain. Sedimentology, 59(2): 466-501.
- Ruiz, C; Prado, A. J; Campos, R; Hurtado, A; Pelayo, M; de la Losa, A; Martínez, R; Ortiz, G; Sastre, J; Pérez del Villar, L; Eguilior, S; Lomba, L; Recreo, F. (2008): Almacenamiento geológico de CO2: Criterios de selección de emplazamientos. En: CONAMA 2008.
- Russel, S.A. (1927): Stone preservation committee report (Appendix I). H.M. Stationary Office, London
- Santiago de, C. (2008): La porosimetría de mercurio. Fundamentos físicos, estado del arte, normativa, descripción del equipo y procedimiento experimental. Informe Técnico CEDEX. Lab. Geotecnia.
- Schoelkopf, J; Gane, P.A.C; Ridgway, C.J; (2003): Pigment coating permeability: measurement and correlation with wetting front penetration. 2003 TAPPI 8th Advanced Coating Fundamentals Symposium, Chicago, May 2003, TAPPI Press.

- Setzer, M. J. (1990): Interaction of Water with Hardened Cement Paste. In Ceramic Transactions, Vol. 16: Advances in Cementitious Materials, Ed. Sidney Mindness. The American Ceramic Society, pp. 415-439
- Torp, T.A. and Gale, J. (2004): Demonstrating Storage of CO2 in Geological Reservoirs: The Sleipner and Sacs Projects. Energy, 29, 1361-1369.
- Washburn, E.W. (1921): Note on a method of determining the distribution of pore sizes in a porous material. Proc. Nat. Acad. Sci. Vol 7, pp. 115-116
- Webb, P.A and Orr; C. (1997): Analytical methods in Fine Particle Technology. Micromeritics Instrument Corp. 285pp.
- Webb, P.A. (2001): An introduction to the physical characterization of materials by mercury intrusión porosimetry with emphasis on reduction and presentation of experimental data. Micromeritics Instrument Corp. Norcross 2001.

ANEXO 1

Resultados de la porosimetría por intrusión de Hg

ANEXO 2

Resultado de la modelización en Pore-Cor